

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

70742—73949

\*

№ 22

1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА



ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ  
РЕФЕРАТИВНОГО ЖУРНАЛА

Н. В. Агеев, В. В. Алатов, Г. Д. Афанасьев, В. И. Дикуншин, В. Ю. Ломоносов,  
С. М. Никольский, К. Ф. Огородников, Д. Ю. Панов (председатель редколлегии),  
В. В. Покинниевский, Л. Н. Седов, В. В. Серпинский, Э. В. Шпольский

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ	1	Удобрения	286
Методологии. История. Научные учреждения и конференции. Преподавание. Вопросы библиографии и научной документации	1	Пестициды	288
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	5	Электрохимические производства. Электросоаждение. Химические источники тока	272
Общие вопросы	5	Силикаты. Стекло. Керамика. Вяжущие материалы	279
Атомное ядро	5	Получение и разделение газов	281
Атом	8	Подготовка воды. Сточные воды	281
Молекула. Химическая связь	11	Переработка твердых горючих ископаемых	307
Кристаллы	22	Переработка природных газов и нефти. Моторное топливо. Смазки	310
Жидкости и аморфные тела. Газы	38	Промышленный органический синтез	317
Общие вопросы химии веществ	41	Промышленный синтез красителей	323
Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы	43	Крашение и химическая обработка текстильных материалов	331
Кинетика. Горение. Выводы. Топохимия. Катализ	50	Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы	340
Фотохимия. Радиационная химия. Теория фотографического процесса	62	Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики	340
Растворы. Теория кислот и оснований	66	Графические материалы	345
Электрохимия	68	Духи и эфирные масла. Парфюмерия и косметика	349
Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен	77	Каучук натуральный и синтетический. Резина	351
Химия коллоидов. Дисперсные системы	81	Синтетические полимеры. Пластмассы	355
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	85	Лани. Краски. Эмали. Олифы. Синкративы	364
КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ	94	Лесохимические продукты. Целлюлоза и ее производные. Бумага	371
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	105	Искусственное и синтетическое волокно	379
Теоретические и общие вопросы органической химии	105	Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Фотореагенты	381
Синтетическая органическая химия	129	Углеводы и их переработка	386
Природные вещества и их синтетические аналоги	176	Бродильная промышленность	394
ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ	207	Пищевая промышленность	402
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	214	Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки	417
Общие вопросы	214	Прочие производства	421
Анализ неорганических веществ	224	КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ	424
Анализ органических веществ	234	ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	435
ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ	246	Процессы и аппараты химической технологии	435
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ	260	Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование	440
Общие вопросы	260	ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА	450
Серная кислота, сера и ее соединения	260	НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ	456
Азотная промышленность	261	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	457
Содовая промышленность	—	УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ	472
Минеральные соли. Окислы. Кислоты. Основания	262		

6  
8  
2  
6  
1  
1  
7  
0  
7  
4  
1  
0  
0  
6  
0  
1  
1  
1  
9  
4  
4  
2  
7  
1  
4  
5  
5  
8  
0  
6  
7  
2

PVI  
M.

Pe

707  
B  
H  
U  
c

707  
4  
S  
2  
F

707  
007  
4  
t  
l  
C

a p  
707  
m  
d  
b  
l  
P  
(Be

707  
B K  
707  
T  
T  
M

707  
m  
3

707  
A  
t  
707  
r  
E  
E

707  
F  
m  
E

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

главный редактор В. В. Серпинский, ученый секретарь И. А. Зайцев

руководители секторов и групп: Х. С. Багдасарьян, Д. А. Бочвар, Л. М. Броде, А. И. Бусев, М. Е. Дяткина, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, Б. А. Сасс-Тисовский, В. А. Соколов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс

Рефераты 70742 — 73949

№ 22

25 ноября 1956 г.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ.  
ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

70742. Химическая промышленность и научные исследования по химии в Советском Союзе. Жаворонков Н. М. (Chemical industry and research in the Soviet Union. Zhavoronkov N. M.), Canad. Chem. Process., 1956, 40, № 5, 37—40, 42, 44 (англ.)

70743. Химическая основа для гипотезы Праута. Зигфрид (The chemical basis for Prout's hypothesis. Siegfried Robert), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 6, 263—266 (англ.)  
Рассматривается влияние научных взглядов предшественников и современников Праута на формирование его гипотезы. Ю. В.

70744. Первый крупный вклад английских ученых в изучение каучука. Шурер (First major British contribution to rubber science. Schurer H.), India Rubber J., 1954, 127, № 9, 4, 7 (англ.)  
О статье Джона Гофа (John Gough) «Description of a property of caoutchouc, or Indian rubber», опубликованной в 1805 г. Б. Е.

70745. Способ приготовления индигового куба во времена ремесленного производства. Давидхази (Indigócsáva elkészítési módja a gyapjúkézművesipar korában. Dávidházy István), Magyar textiltechn., 1954, № 9, 332 (венг.)

По архивным материалам цеха суконщиков в г. Шопрон (Венгрия) описываются рецептура индиговой красильной ванны и способа крашения шерсти и сукна, применявшиеся в конце XVIII в. и начале XIX в. Г. Ю.

70746. Обзор развития коллоидной химии за 50 лет. Тендело (Overzicht van 50 jaar Kolloïdchemie. Tendela H. J. C.), Chem. weekbl., 1954, 50, № 11, 196—202 (голл.)

70747. Исторический обзор развития теории флотационного процесса за рубежом. Белоглазов К. Ф., Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1956, 32, № 3, 12—22

70748. Амедео Авогадро. Партингтон (Amedeo Avogadro (1776—1856). Partington J. R.), Nature, 1956, 178, № 4523, 8—9 (англ.)

70749. Эмиль Клапейрон. Клоостер (Émile Clapeyron (1799—1864). Klooster H. S.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 6, 299 (англ.)  
Краткая биография. Ю. В.

70750. Роберт Джон Кейн, ирландский химик и педагог. Рейлли (Robert John Kane (1809—1890): Irish chemist and educator. Reilly Desmond), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 8, 404—406 (англ.)

Биографические сведения и очерк научной, педагогической и литературной деятельности. В. А.

70751. А. Пуарье. Жюстен-Мюллер (A. Poirier. Justin-Mueller E. d.), Teintex, 1954, 19, № 9, 685—687, 691—692, 695 (франц.)

Краткий очерк жизни и деятельности А. Пуарье (1832—1917), одного из основоположников промышленности синтетических красителей во Франции. Д. Т.

70752. К 100-летию со дня рождения Александра Херцфельда. Тёдт (Zum 100. Geburtstag Alexander Herzfelds. Tödt Fritz), Z. Zuckerind., 1954, 4, № 8, 343—344 (нем.)

См. также РЖХим, 1956, 67498

70753. Бакхёйс Розебом и правило фаз. Клоостер (Bakhuis Roozeboom and the phase rule. Klooster H. S. van), J. Chem. Educ., 1954, 31, № 11, 594—597 (англ.)

Краткие биографические сведения о Б. Розебоме (1854—1907) и обзор его научной деятельности. И. Р.

70754. Столетие со дня рождения Бакхёйса Розебома. Крёйт (Euwherdenking H. W. Bakhuis Roozeboom. Kruit H. R.), Chem. weekbl., 1954, 50, № 44, 749—753 (голл.)

70755. Значение Бакхёйса Розебома и его школы. Мейеринг (De betekenis van Bakhuis Roozeboom en zijn school. Meijering J. L.), Chem. weekbl., 1954, 50, № 44, 754—756 (голл.)

70756. Из воспоминаний о Б. Розебоме (период 1896—1899 гг.). Хиссинк (Enige herinneringen uit de jaren 1896 tot Januari 1900 aan mijn leermeester Prof. Dr. H. W. Bakhuis Roozeboom. Hissink D. J.), Chem. weekbl., 1954, 50, № 44, 756—757 (голл.)

70757. Из воспоминаний о Б. Розебоме (период 1898—1907 гг.). Оли (Enkele persoonlijke herinneringen aan Bakhuis Roozeboom uit mijn Amsterdamse tijd. (1898—1907). Olie J., Jr.), Chem. weekbl., 1954, 50, № 44, 758—761 (голл.)

70758. Бакхёйс Розебом. Шеффер (H. W. Bakhuis Roozeboom. Scheffer F. E. F.), Z. Metallkunde, 1954, 45, № 10, 569—570 (нем.)

70759. Памяти Бакхёйса Розебома. — (Herdenking H. W. Bakhuis Roozeboom.), Metalen, 1954, 9, № 21, 339—341 (голл.)

70760. Поль Сабатье. Партингтон (Paul Sabatier, 1854—1941. Partington J. R.), Nature, 1954, 174, № 4436, 859—860 (англ.)



- Краткий очерк жизни и научной деятельности. Д. Т.
70761. **Артур Джон Олманд. Фрит** (Arthur John Allmand. Freeth F. A.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4706—4709 (англ.)
- Очерк жизни и научной деятельности А. Дж. Олманды (1885—1951), быв. проф. химии Королевского колледжа в Лондоне, исследователя в области электрохимии, фотохимии и адсорбции. Д. Т.
70762. **Герберт Фрейндлих** (1880—1941). **Рейтштёттер** (Herbert Freundlich. Reitschötter J.), Kolloid-Z., 1954, 139, № 1/2, 1—11 (нем.)
- Очерк жизни и научной деятельности. Д. Т.
70763. **Памяти Герберта Фрейндлиха. Цохер** (Herbert Freundlich zum Gedächtnis. Zocher Hans), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 1, 1—4 (нем.)
70764. **Людвик Шперль. Лампе** (Ludwik Szperl. Lampe Wiktor), Roczn. Towar. nauk. warszawskiego, Lata XXXI—XXXVIII (1938—1945), Warszawa, 1954, 255—257 (польск.)
- Некролог Л. Шперля (1879—1944), быв. проф. органич. химии Варшавского политехникума. Д. Т.
70765. **Зыгмунт Вейберг. Бялас** (Zygmunt Weyberg. Bialas Tomasz), Roczn. Towar. nauk. warszawskiego, Lata XXXI—XXXVIII (1938—1945), Warszawa, 1954, 271—272 (польск.)
- Некролог З. Вейберга (1872—1945), химика, кристаллографа и минералога, быв. проф. Львовского и Варшавского ун-тов. Д. Т.
70766. **Леон Пальфре. Мастаги** (Léon Palfray. Mastaghi R. P.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8—9, 1081—1087 (франц.)
- Очерк жизни и деятельности Л. Пальфре (1870—1947), проф. органич. химии Католического ин-та в Париже. Приведен перечень научных трудов. Д. Т.
70767. **Памяти М. В. Лихошерстова. Петров А. А.**, Ж. общ. химии, 1956, № 5, 1515—1518
- М. В. Лихошерстов (1902—1950) — химик-органик, зав. кафедрой органич. биологич., и физ. химии Астраханского технологич. ин-та рыбной пром-сти. Приведен список главнейших трудов. Д. Т.
70768. **Уэрнер Бакман. Уайлдс** (Werner E. Bachmann. Wilds Alfred L.), J. Organ. Chem., 1954, 19, № 2, 128—130 (англ.)
- Некролог У. Бакмана (1901—1951), проф. Мичиганского ун-та, химика-органика, впервые осуществившего полный синтез стероидного гормона (эквилина, 1939 г.). Д. Т.
70769. **Работа в лаборатории Грегори Поля Бакстера. Макневин** (Experiences in the laboratory of Gregory Paul Baxter. Macnevin William Marshall), J. Chem. Educ., 1954, 31, № 6, 303—305 (англ.)
- Воспоминания о Г. П. Бакстере (1876—1953)—физико-химике, проф. химии Гарвардского ун-та (США). Д. Т.
70770. **Памяти проф. Пьера Нольфа. Адаи** (In memoriam Prof. Pierre Nolf. Adant Max), Acta haematol., 1954, 11, № 3, 197—198 (англ.)
- П. Нольф (1873—1953) — физиолог и биохимик, проф. Льежского ун-та. И. Р.
70771. **Эрвин Бранд. Рейнолдс, Гринштейн** (Erwin Brand: 1891—1953. Reynolds Orr E., Greenstein Jesse P.), Science, 1954, 119, № 3083, 144—145 (англ.)
- Некролог Э. Бранда (1891—1953), биохимика, исследователя в области обмена веществ и химии полипептидов. Д. Т.
70772. **Марстон Тейлор Богерт. Хамметт** (Marston Taylor Bogert. Hammett L. P.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4709—4710 (англ.)
- Некролог М. Т. Богерта (1868—1954), химика-органика, быв. проф. Колумбийского ун-та. Д. Т.
70773. **Марстон Тейлор Богерт. Прайс** (Marston Taylor Bogert. Price Donald), J. Chem. Educ., 1955, 21, № 10, 506—509 (англ.)
70774. **Джон Эдуард Леннард-Джонс. Райдил** (John Edward Lennard Jones 1894—1954. Rideal Eric K.), J. Chem. Soc., 1955, March, 1047—1048 (англ.)
- Очерк жизни и деятельности. Д. Т.
70775. **Джон Леннард-Джонс. Коулсон** (Sir John Lennard Jones, K. B. E., F. R. S. Coulson C. A.), Nature, 1954, 174, № 4439, 994—995 (англ.)
70776. **Памяти Оттомара Вольфа. Вегнер** (In Memoriam Dr. phil. Ottomar Wolff. Wegner H.), Stärke, 1954, 6, № 9, 207—208 (нем.)
- О. Вольф (1884—1954) — специалист и исследователь в области химии и технологии крахмала и крахмалопроductов. Д. Т.
70777. **Лосон Джон Хадлстон. Дейвис** (Lawson John Hudleston. Davies C. W.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4711 (англ.)
- Некролог физико-химика Л. Дж. Хадлстона (1891—1954). Д. Т.
70778. **Чарльз Роберт Сидни Теннисвуд. Клемо** (Charles Robert Sydney Tenniswood. 1906—1954. Clemo G. R.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4712 (англ.)
- Некролог. См. также РЖХим, 1955, 51138. Д. Т.
70779. **Жорж Флюзен.** — (Georges Flusin.), J. four electr. et inds électrochim., 1954, 63, № 6, 187—188 (франц.)
- Некролог Ж. Флюзена (1872—1954), электрохимика и электрометаллурга, проф. Гренобльского ун-та. Д. Т.
70780. **Жизнеописание Франса Эппо Корнелиса Шеффера. Бюргерс** (Levensbericht van Frans Eppo Cornelis Scheffer. Burgers W. G.), Jaarb. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1954—1955, 288—291 (голл.)
- Ф. Э. К. Шеффер (1883—1954) — физико-химик, быв. проф. неорганич. и физ. химии Высшего технич. уч-ща в Дельфте. См. также РЖХим, 1955, 5198. Д. Т.
70781. **Эдвард Отто Хейзе. Гейзер** (Edward Otto Heuse. 1879—1954). Geiser S. W.), Field and Lab., 1954, 22, № 3, 61—65 (англ.)
- Некролог проф. химии Южного методистского ун-та (США) Э. О. Хейзе. Д. Т.
70782. **Антони Льюис Леви. Кук** (Anthony Lewis Levy. Cook A. H.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4711—4712 (англ.)
- Некролог А. Л. Леви (1924—1954), исследователя в области химии аминокислот. Д. Т.
70783. **Хью Гриффитс. Доналд** (Hugh Griffiths. Donald M. B.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4710—4711 (англ.)
- Некролог Х. Гриффитса (1891—1954), специалиста в области процессов и аппаратов хим. технологии. Д. Т.
70784. **Поль Мёнье. Менцер** (Paul Meunier. Mentzer C.), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 7-8, 869—875 (франц.)
- Очерк жизни и деятельности П. Мёнье (1908—1954) — проф. биохимии Лионского ун-та. Приведен перечень научных трудов. Б. Р.
70785. **Поль Мёнье. Рауль** (Paul Meunier. Raoul Y.), Bull. Soc. chim. biol., 1954, 36, № 9, 1187—1190 (франц.)
70786. **Проф. Жозеф Буго. Кордые** (Le professeur Joseph Bougault. Cordier Paul), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8—9, 1088—1097
- Ж. Буго (1870—1955) — исследователь в области органич., фармацевтич., аналитич. и биологич. химии. Приведен перечень научных трудов. Д. Т.
70787. **Иван Евстафьевич Коробчанский.** — Кокс и химия, 1956, № 4, 62
- Некролог проф. И. Е. Коробчанского (1895—1956), зав. кафедрой хим. технологии топлива Донецкого индустриального ин-та. Д. Т.
70788. **Александр Флеминг. Грацль** (Sir Alexander Fleming. Gratzl Erwin), Wiener tierärztl. Monatsschr., 1955, 42, № 8, 465—470 (нем.)
- См. также РЖХим, 1956, 45863. Д. Т.

70789. Некролог Александра Флеминга. Бине (Notice nécrologique sur Sir Alexander Fleming, Associé étranger de l'Académie des Sciences. Binet Léon), C. r. Acad. Sci., 1955, 240, № 11, 1164—1166 (франц.)

70790. Памяти Карла Нейберга. Аммон, Диршерль (In memoriam Carl Neuberg. Ammon R., Dirscherl W.), Arzneimittelforsch., 1956, 6, № 7, 411—412 (нем.)

Некролог К. Нейберга (1877—1956), директора отделения биохимии Нью-Йоркского медицинского колледжа, исследователя в области обмена веществ, энзимологии, химии брожения. Д. Т.

70791. Алексей Михайлович Васильев. — Завод. лаборатория, 1956, 22, № 7, 887—888

Некролог проф. Казанского ун-та и Казанского химикотехнол. ин-та А. М. Васильева, исследователя в области аналитич. химии. Д. Т.

70792. К 70-летию со дня рождения Петра Дебая. Лауэ (Zu Peter Debyes 70. Geburtstag. Laue M., von), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 3, 151—153 (нем.)

70793. 65-летие проф. Рихарда Дитцеля. Аутерхоф (Professor Dr. Richard Dietzel zum 65. Geburtstag. Auerhoff H.), Pharmaz. Zentralhalle, 1956, 95, № 7, 267—269 (нем.)

Р. Дитцель (род. 1891) — директор Ин-та фармацевтич. и пищевой химии Вюрцбургского Ин-та. Приведен перечень научных трудов. Д. Т.

70794. 65-летие проф. Рихарда Дитцеля. Граф (Zum 65. Geburtstag von Professor Dr. Richard Dietzel. Graf E.), Arzneimittelforsch., 1956, 6, № 7, 412 (нем.)

70795. К 60-летию со дня рождения проф. А. Ф. Рихтера. Гамсик (K šedesátym narozeninám profesora mudr. A. F. Richtera. Hamsík Antonín), Časop. lékařů českých, 1956, 95, № 28—29, 738—740 (чеш.)

Краткая заметка о научной и педагогич. деятельности проф. А. Ф. Рихтера (род. 1896) — директора Ин-та медицинской химии Карлова ун-та в Праге. Приведен перечень трудов в области общей, физич., биол. и аналитич. химии. А. Б.

70796. Академик Николай Николаевич Семенов. — Вестн. АН СССР, 1956, № 6, 113—114

См. также РЖХим, 1956, 67509. Д. Т.

70797. Проф. Исаму Тати. Камбара (Professor Dr. Isamu Tachi. Kambara T.), Leybold polarogr. Ber., 1956, 4, № 1—2, III—V (нем.)

Краткий очерк научной деятельности Исаму Тати (род. 1899), проф. Токийского ун-та, исследователя в области полярографии. Д. Т.

70798. Премия Ветрема по естественным наукам. Фурмарье, Хауман, Ван-Страелен, Фредерик (Prix Wetrems. Sciences naturelles. Fourmarié P., Hauman L., Van Straelen V., Fredericq Henri), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1954, 40, № 8, 754—756 (франц.)

Постановление жюри о присуждении премии за 1953 г. проф. Брюссельского ун-та Иберу Шантренну за работы по синтезу белков. Д. Т.

70799. Венгерский химический конгресс. Спицни В. И., Капустинский А. Ф., Козлов В. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 5, 635—640

Заметка участников делегации АН СССР на втором конгрессе (Будапешт, ноябрь 1955 г.). Краткое содержание важнейших докладов и сведения о некоторых венгерских научных учреждениях. Д. Т.

70800. Частные исследовательские институты по прикладным наукам в США и возможная роль таких институтов во Франции. Рейс (Les instituts privés de recherche appliquée aux États-Unis et leur rôle possible en France. Reiss), Chimie et industrie, 1954, 71, № 1, 150—159 (франц.)

70801. Отчет о работах 1953 г. Национального горного института в Фрампи-Патюраж (Бельгия). Фриппа

(Rapport sur les travaux de 1953 de l'Institut national des Mines à Frameries-Pâturages. Fripiat J.), Ann. mines Belgique, 1954, 53, № 4, 465—484 (франц.; рез. флам.)

Краткая характеристика выполненных исследований (главным образом в области взрывчатых в-в, детонаторов, взрывателей). Д. Т.

70802. О влиянии учебного заведения на научную подготовку химиков, получающих ученую степень доктора. Сиблинг (Institutional influences in undergraduate training of Ph. D. chemists. Siebring B. R.), J. Chem. Educ., 1954, 31, № 4, 195—200 (англ.)

Изложена методика и приведены результаты выборочного статистич. обследования, имевшего целью выявить зависимость между числом химиков, получающих степень доктора, и некоторыми условиями их обучения в вузе (тип вуза и др. факторы). Д. Т.

70803. Преподавание химии в педвузах в свете задач политехнического обучения. Нахапетян А. А., Тр. Тбилисс. гос. пед. ин-та, 1955, 10, 533—541 (рез. груз.)

Рассматриваются методич. вопросы преподавания курса общей и неорганич. химии. Д. Т.

70804. Работы по препаративной неорганической химии и их роль в профессиональной подготовке студентов. Смирнов А. Д., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та, 1956, 124, 149—165

Подробные сведения о курсе, проводимом на 3-ем году обучения на хим. отделении Ленингр. гос. пед. ин-та. Д. Т.

70805. Промышленная реклама как источник информации. Кесселя (Industrial advertising as a source of information. Kessel W. G.), J. Chem. Educ., 1954, 31, № 5, 255—257 (англ.)

Отмечается ценность для преподавателей химии фирменных рекламных изданий как источника сведений по актуальным вопросам. Приведен список американских изданий, 93 назв. См. также J. Chem. Educ., 1944, 21, 437; 1948, 25, 222; 1951, 28, 383. Д. Т.

70806. Водородная связь и физические свойства веществ. Фергусон (Hydrogen bonding and physical properties of substances. Ferguson Lloyd N.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 6, 267—271 (англ.)

Автор рекомендует при преподавании курса элементарной органич. химии показывать на ряде приводимых им (с указанием источников) примеров влияние водородных связей на свойства в-в: т-ру кипения, давление паров, растворимость в воде, константы ионизации карбоновых к-т, стереоизомерию, теплоемкость, комплексобразование. Библи. 26 назв. Ю. В.

70807. Преподавание понятия эквивалентности массы энергии. Фостер (Teaching mass-energy equivalence. Foster Laurence S.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 6, 300—302 (англ.)

Автор подробно излагает упрощенный прием интерпретации ур-ния Эйнштейна  $E = mc^2$  и объяснения потери массы и появления эквивалента энергии. Ю. В.

70808. Разделительная хроматография. Трейси, Сьюлтенфасс (Partition chromatography. Tracy Mary Joanna, Sueltenfuss Elizabeth Anne), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 6, 281 (англ.)

Подробно описаны прибор и процедура для демонстрации разделения смеси красного, синего и желтого пищевых красителей в стеклянной колонне с порошком целлюлозы. Р-р — бутанол + уксусная к-та + дист. вода 4:1:2. Подвижная фаза фильтруется без давления или отсасывания. Ю. В.

70809. Полимеризация при низкой температуре. Лабораторная демонстрация. Дженкинс (Low-temperature polymerization. Jenkins L. T.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 5, 231 (англ.)

Подробно описана лекционная демонстрация в пробирке: р-ции полимеризации (акрилонитрила, винилацетата, стили-

метакрилата и т. п.) в окислительно-восстановительной среде (добавление персульфата К и сульфата Ti); р-ция протекает в течение 2—5 мин. Опыт может быть использован в практикуме по р-циям полимеризации. Ю. В.

**70810.** Демонстрационные опыты применения адсорбции в промышленности. Малиновский В. С., Рюхина Т. П. (工業上應用吸咐作用的演示實驗. 馬尼洛夫斯基 В. С., 柳恒娜 Т. П.), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 58, 3-я стр. обл. (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 30924. Д. Т.

**70811.** Новые методы перевода нерастворимых соединений в растворимое состояние. Исаков П. М. (不溶性化合物變爲可溶狀態的新方法. 伊沙柯夫 П. М.), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 6, 62—63 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 36566. Д. Т.

**70812.** Демонстрация опытов, сопровождающихся изменением объема газов. Полосин В. С. (伴有氣體體積變化的演示. 包羅新 В. С.), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 54—55 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 45174. Д. Т.

**70813.** О восстановлении окислов водородом и о химической прочности окислов. Ключников Н. Г. (用氫還原氧化物和氧化物的化學穩定性. 克留契尼柯夫 Н. Г.), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 2, 65—66 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 3066. Д. Т.

**70814.** Вечер химии. Рублева М. А. (化學晚會. 魯勃列娃 М. А.), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, 36—38 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 38568. Д. Т.

**70815.** Письма в редакцию. Уэскотт, Уивер (To the Editor. Wescott Emnery M, Weaver Elbert C.), J. Chem. Educ., 1954, 31, № 2, 101—102 (англ.)

Сообщение Уэскотта об ошибке в статье Уивера (РЖХим, 1954, 31939) и ответ Уивера.

**70816.** «Буря в пробирке». Эйзенлорд (Tempest in test tube. Eisenlord William J.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 6, 297—299 (англ.)

Под таким названием в США (Сан-Франциско), начиная с августа 1955 г., проводятся еженедельные телевизионные передачи по химии, рассчитанные на учащихся-подростков и на широкий круг взрослых. В организации передач участвует специальный комитет Американского хим. об-ва. Приведены сведения об организации и проведении передач, а также программы двух серий по 13 передач каждая. Ю. В.

**70817.** Инструктаж авторов отчетов. Уолдо (Instructing the report author. Waldo W. H.), J. Chem. Educ., 1954, 31, № 10, 525—527 (англ.)

Описывается практика организации и проведения курса обучения работников научной лаборатории методике составления отчетов. Д. Т.

**70818 К.** Наука об энергии. Общедоступное изложение современных достижений в астрономии, физике и химии. Кроутер (The sciences of energy. A commentary for the general reader on recent advances in astronomy, physics and chemistry. Crowther James Gerald. 271 p., bibliog., Muller, London, 1954, 12/6) (англ.)

**70819 К.** Немецкие химики в первой половине XIX в. Прандтль (Deutsche Chemiker in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts. Prandtl Wilhelm. Weinheim, Verl. Chemie, 1956, 351 S., 29, 50 DM) (нем.)

**70820 К.** Возникновение представлений о химическом строении и учение XIX в. Жак (La naissance de l'idée de structure chimique et les savants du XIX siècle. Jacques Jean. Paris, Palais découverte, 1956, 24 p., 120 fr.) (франц.)

**70821 К.** Бородин. Ильин М., Сегаль Е., Перев. с русс. (Borodin. Il'in M., Segal Elena. Tlum. z. ros. Warszawa, «Iskry», 1956, 381, 3 nrb., s., il. 12 zl.) (польск.)

**70822.** Физическая и коллоидная химия. Учебник для вет. вузов и фак. Афонский С. И., 268 с. с илл. М., «Сов. наука», 6 p. 25 к.

**70823 К.** Основы общей и неорганической химии для студентов медиков и стоматологов. Изд. 2-е. Трипинац (Osnovi opšte i neorganske hemije za studente medicine i stomatologije. 2 izd. Trpinac Pavle. Beograd, «Naučna knjiga», 1956, VII, 394 str., il.) (сербохорв.)

**70824 К.** Введение в общую химию. Изд. 3-е. Бавинк (Introducción a la Química general. 3. ed. Bavinck B. Trad. Barcelona, Labor, 1954, 181 p., 35 pes.) (исп.)

**70825 К.** Общая химия. Паннетье (Chimie générale. Pannetier Guy. Paris, Centre docum. univ., 1955, 139 p. ill.) (франц.)

**70826 К.** Курс химии. Изд. 4-е. Монье, Хохштеттер (Cours de chimie. 4e éd. Monnier Denys, Hochstaetter Jean. Genève, Georg, 1956, 208 p. ill., 8.85 Sfr.) (франц.)

**70827 К.** Курс химии. Вып. 3. Органическая химия. Джелозо (Cours de chimie. Fasc. 3. Chimie organique. Geloso Max. Paris., Tournier et Constans, 1954, 203 p., ill.) (франц.)

**70828 К.** Химия. Ч. 1. Изд. 6-е. Петцник (Kémia. 1. r. 6. kiad. Pecznik János. Budapest, Mezögazd. Kiadó, 1956, 210 l., ill., 8 ft) (венг.)

**70829 К.** Химия. Ч. 1. Для 1-го курса химико-технологических техникумов. Фабуш, Халас (Kémia. 1. r. Vegyipari technikumok 1 oszt. számára. Fabuss Béla, Halasz András. Budapest, Műszaki. Kiadó, 1956, 320 l., Isk. ára 6 ft) (венг.)

**70830 К.** Химия для промышленных техникумов. Ч. 2. Надь, Бите и др. (Kémia az ipari technikumok számára. 2. r. Nagy Endre, Bite Pál et al. Budapest, Műszaki Kiadó, 1956, 270 l., Isk. ára 3 ft) (венг.)

**70831 К.** Неорганическая химия для VII класса гимназии. Жежел, Леко (Неорганска хемија за VII разред гимназије. Жежел Радмила, Леко Александар. Београд, «Нолит», 1955, 280 стр.) (сербохорв.)

**70832 К.** Химия. Учебник для IX класса средней школы. Изд. 2-е. Ходаков Ю. В., Цветков Л. А., Шаповаленко С. Г., Эпштейн Д. А. М., Учпедгиз, 1956, 168 стр., илл., 1 p. 10 к.

**70833 К.** Химия. Учебник для X класса средней школы. Ходаков Ю. В., Цветков Л. А., Шаповаленко С. Г., Эпштейн Д. А. М., Учпедгиз, 1956, 168 стр., илл., 1 p. 35 к.

**70834 К.** Химия для XI класса общеобразовательной школы. Изд. 3-е. Петру, Гаек (Chémie pro jednatý postupný ročník všeobecně vzdělávacích škol. 3. vyd. Zprac. Petrů František, Hájek Bohumil. Praha, SPN, 1956, 159, (1) s., il., 9,90 Kčs) (чеш.)

**70835 К.** Химия для II класса заочной общеобразовательной гимназии. Изд. 4-е (Kémia az általános gimnáziumi levelező oktatás 2. oszt., számára. 4. kiad. Budapest, Tankönyvkiadó, 1956, 87 l., Isk. ára 3,50 ft) (венг.)

**70836 К.** Химия для III класса заочной общеобразовательной гимназии. Изд. 2-е. Секей (Kémia az általános gimnáziumi levelező oktatás 3. oszt. számára. 2. kiad. Székely György. Budapest, Tankönyvkiadó, 1956, 83 l., 4 ft) (венг.)

**70837 К.** Химия. Для классов IIA и IIB. Лиферман (Chimie. Classes de 2<sup>e</sup> A et B. Lifermann Jean. Paris, Libr. Istra. 1955, 131 p., ill., 300 fr.) (франц.)

**70838 К.** Практические работы по общей химии. Иану (Lucrări practice de chimie generală. Intocmit de colectiv. catedrei de chimie sub conducerea Ianu A. Inst. mine, București, 1956, 123 p., il., 5, 85 lei) (рум.)



70839 К. Практические работы по прикладной химии. Лаконб, Гном (Travaux pratiques de chimie appliquée. Certificat d'études supérieures de chimie appliquée. Lacombe P., Guilhaume R., Paris, 1953, 199 pp. fig.) (франц.)

70840 К. Органическая химия в пробирке. Рёмп (Organische Chemie im Probierring. R ö m p p H e r m a n n. Stuttgart, Franckh, 1956, 213 S., 7.80 DM) (нем.)

70841 К. Химические опыты с применением электрического тока. Руководство по внеклассной работе. Васильев С. В. М., Учпедгиз, 1956, 111 стр., илл., 1 р. 50 к.

См. также: Методы исследования: хим. кинетика 71164; цементная пром-сть 72493; тепло- и массообмен 73815. Исто-

рия: австрал. хим. пром-сть 72221; цементная пром-сть 72464, 72469, 72470; коллоидные эмульсии 72994; морфин 21596Бх. Номенклатура, терминология, обозначения: органич. химия 71531; тематика Ком. техн. терминолог. АН СССР 72217; горючие газы 72638. Ед. измерения в океанографии. химии 71493. Институты: макромолек. химия 72089. Конференции: адсорбция и катализ 71217; геология 71510; органич. химия 71603, 71625; электронная микроскопия 72117, пром. сточные воды 72600, 72601; обогащ. кам. углей 72619; сахарная пром-сть 73359; плодоовощная пром-сть 73544, 73545. Уч. лит-ра: неорганич. химия 71425—71427; органич. химия 71613—71617; аналитич. химия 71940, 71941; текстильная химия 72911. Справочные издания: именные органич. р-ции 71618; пластмассы 73126; энциклопедия хим. технологии 72222

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### АТОМНОЕ ЯДРО

70842. «Седловые» поверхности, энергетические пороги и асимметрия деления на основе модели жидкой капли. Бузинаро, Галлоне (Saddle shapes, threshold energies and fission asymmetry on the liquid drop model. Businaro U. L., Gallone S.), Nuovo cimento, 1955, 1, № 6, 1277—1279 (англ.)

Изучены энергетич. поверхности для ядра, имеющего в невозмущенном состоянии форму вытянутого сфероида, как функции параметров  $\alpha_2$  (симметричная деформация) и  $\alpha_3$  (асимметричная деформация). Показано, что при экстремальных невозмущенного ядра, достаточного близких к единице, энергетич. поверхность имеет точку перегиба и соответствующий «путь р-ции» отвечает нарастанию  $\alpha_3$ , т. е. асимметричному делению. Ю. С.

70843. Возбуждение ротационных уровней при  $\alpha$ -распаде. Носов В. Г., Докл. АН СССР, 1955, 103, № 1, 65—67

Исследованы ротационные уровни у изотопов, являющихся продуктами  $\alpha$ -распада. Эксперименты показали, что время вылета  $\alpha$ -частицы много меньше времени вращения  $2\pi\hbar / \Delta E_{\text{рот}}$ . В настоящей работе исследование ведется в предположении, что вращение ядра медленно по сравнению с вылетом  $\alpha$ -частицы. Относительная вероятность возбуждения ротационных уровней

имеет вид:  $\omega_j = (2I+1)|b_j|^2$ , где  $b_j = \int_{-1}^1 P_j(\mu) f(\mu) \mu d\mu$ , причем  $f(\mu)$  зависит от формы ядра и выражается через  $\delta$ -функции. Показано, что значения  $\omega_2/\omega_0$  и  $\omega_4/\omega_0$  хорошо согласуются с эксперим. результатами работы (РЖХим, 1955, 25537), относящимися к р-циям

$^{238}_{144}\text{Pu} \xrightarrow{\alpha} ^{234}_{142}\text{U}$  и  $^{242}_{96}\text{Cm} \xrightarrow{\alpha} ^{238}_{94}\text{Pu}$  в предположении сплюснутости ядер. Г. С.

70844. О магнитном моменте и вращательном спектре  $\text{Th}^{160}$ . Моттelson, Нильссон (On the magnetic moment and rotational spectrum of thulium<sup>160</sup>. Mottelson B. R., Nilsson S. G.), Z. Phys., 1955, 141, № 1/2, 217—220 (англ.)

Изучались магнитный момент и вращательный спектр  $\text{Th}^{160}$ . Исследовались наименьшие вращательные состояния. Предложена схема уровней, основанная на опытах по кулоновскому возбуждению. Результаты согласуются с вращательным спектром. Замечено, что в случае  $\text{Th}^{160}$ , сильно отклоняющегося от сферич. симметрии, можно с достаточной точностью разделять внутренние движения ядра и коллективное вращательное движение. Магнитный момент принят равным  $\mu = -0,20 \pm 0,05$  яд. магнетонов. Найдена вероятность переходов для ротационного спектра. Г. С.

70845. Отношения скоростей для ионов  $\text{Li}^7$  в твердых телах. Девонс, Таул (Range velocity relation ship for  $^7\text{Li}$  ions in solids. Devons S., Towle J. H.), Proc. Phys. Soc., 1956, A69, № 4, 345—347 (англ.) Для измерения  $T_{1/2}$  возбужденных состояний ядер с помощью методов отдачи необходимо знать отношение скоростей для ядра отдачи, проходящего через твердое тело. В настоящей работе изучается случай  $\text{Li}^7$ , полученного из р-ции  $\text{B}^0(d, \alpha)\text{Li}^7$ , идущей под действием дейтронов с  $E \approx 1$  Мэв. Счет  $\alpha$ -частиц ведется с помощью  $\alpha$ -детектора; скорости ионов отдачи измерялись с помощью магнитного анализатора. Изучено торможение ионов  $\text{Li}^7$  в Cu, Au и Al. Для случая торможения в Au и Cu-фольгах  $V/V_0 = 0,94$ . Г. С.

70846. Фотораспад  $\text{C}^{12}$  и  $\text{O}^{16}$ . Гавличек, Добовишек (Photodisintegration of  $\text{C}^{12}$  and  $\text{O}^{16}$ . Havlicek F. I., Dobovisek B.), Phys. Rev., 1955, 100, № 5, 1355—1357 (англ.)

Измерялись энергетич. и угловое распределения  $\alpha$ -частиц из 485 распадов  $\text{C}^{12}$  и 57 распадов  $\text{O}^{16}$ , вызванных тормозным излучением с  $E_{\text{макс}} 27$  и 33 Мэв. Результаты измерения использованы для изучения энергетич. уровней в ядрах  $\text{Be}^8$ ,  $\text{C}^{12}$  и  $\text{O}^{16}$ . Г. С.

70847. Поиски двойного  $\beta$ -распада  $\text{Ca}^{48}$  и  $\text{Zr}^{96}$ . Авшалом (Search for double beta decay in  $\text{Ca}^{48}$  and  $\text{Zr}^{96}$ . Awshalom M.), Phys. Rev., 1956, 101, № 3, 1041 (англ.)

Производились поиски двойного  $\beta$ -распада. Новое исследование двойного  $\beta$ -распада  $\text{Ca}^{48}$  и  $\text{Zr}^{96}$  с использованием двух синтилляц. детекторов и 4 $\pi$  геометрии было проведено глубоко под землей для того, чтобы снизить до малых значений величину фона в интересующей спектральной области. В этом эксперименте не было обнаружено двойного  $\beta$ -распада в  $\text{Ca}^{48}$  и  $\text{Zr}^{96}$ . Нижние пределы  $T_{1/2}$  этих изотопов по оценке составляют для  $\text{Ca}^{48}$ :  $T_{1/2} > 2 \cdot 10^8$  лет, для  $\text{Zr}^{96}$ :  $T_{1/2} > 0,5 \cdot 10^8$  лет. Вопрос о существовании двойного  $\beta$ -распада представляет большой интерес для физики элементарных частиц и ядерной физики, так как с ним связан вопрос о существовании антинейтрино. Автор считает, что результаты настоящей работы совместны с предположением о существовании антинейтрино, хотя антинейтрино становится необходимо только в случае двойного  $\beta$ -распада. Г. С.

70848. Цепочка  $\text{Ca}^{40} - \text{Sc}^{40} - \text{Ti}^{40}$ . О'Келли, Лазар, Эйклер (Desay chain  $\text{Ca}^{40} - \text{Sc}^{40} - \text{Ti}^{40}$ . O'Kelley G. D., Lazar N. H., Eichler E.), Phys. Rev., 1956, 101, № 3, 1059—1063 (англ.)

Распад  $\text{Ca}^{40}$  и его дочерних продуктов изучался с помощью синтилляционных  $\beta$ - и  $\gamma$ -спектрометров.



Установлено, что  $\text{Ca}^{49}$  распадается с  $T_{1/2}$   $8,75 \pm 0,20$  мин., возбуждая в  $\text{Sc}^{49}$   $\gamma$ -переходы с  $E$   $3,10 \pm 0,03$ ;  $4,05 \pm 0,05$  и  $4,68 \pm 0,05$  Мэв с относительными интенсивностями 1,0;  $0,11 \pm 0,20$  и  $0,0038 \pm 0,0010$ . Наблюдены две группы  $\beta$ -частиц  $\text{Ca}^{49}$  с  $E_{\text{гр}}$   $1,95 \pm 0,05$  и  $0,89 \pm 0,15$  Мэв. Согласно измерениям, граничная энергия  $\beta$ -спектра равна  $2,05 \pm 0,05$  Мэв, а  $T_{1/2}$  составляет  $57,2 \pm 0,7$  мин. Приведена схема распада. Значение спина приписывается состояниям ядер на основании одночастичной модели ядра.

Р. Ф.

**70849.** Распад  $\text{Co}^{61}$  и  $\text{Cu}^{61}$ . Нюсбаум, Ванстра, Брейл, Стерк, Нейг, Гроббен (Decay of  $\text{Co}^{61}$  and  $\text{Cu}^{61}$ . Nussbaum R. H., Wapstra A. H., Bruil W. A., Sterk M. J., Nijgh G. J., Grobбен N.), Phys. Rev., 1956, 101, № 2, 905—906 (англ.)

С помощью люминесцентных  $\beta$ - и  $\gamma$ -спектрометров исследовался распад  $\text{Co}^{61}$  с  $T_{1/2}$  1,66 часа и  $\text{Cu}^{61}$  с  $T_{1/2}$  3,33 часа.  $\text{Co}^{61}$  переходит на возбужденный (70 кэв) уровень  $\text{Ni}^{61}$ . Граничная энергия  $\beta$ -спектра равна  $1220 \pm 40$  кэв. В  $95 \pm 1,5\%$  случаев распад ведет на уровень с  $E$  70 кэв. Распад  $\text{Cu}^{61}$  сопровождается  $\gamma$ -лучами с  $E$  70 кэв;  $280 \pm 3$ ;  $380 \pm 10$ ;  $580 \pm 20$ ;  $660 \pm 10$ ;  $940 \pm 50$ ;  $1150 \pm 50$ ;  $1220 \pm 50$  кэв и с интенсивностями  $4 \pm 1\%$ ;  $12 \pm 2\%$ ;  $2,5 \pm 1\%$ ;  $1,5 \pm 0,5\%$ ;  $11 \pm 2\%$ ;  $1,5 \pm 0,5\%$ ;  $1 \pm 0,5\%$  и  $5 \pm 2\%$  соответственно. Энергии возбуждения уровней, обнаруженных в  $\text{Ni}^{61}$ , удовлетворяют фл-е  $E_n = 7,3 n^2$  кэв, где  $n = 2-6$ . Измерен позитронный спектр  $\text{Cu}^{61}$ .

А. П.

**70850.** Ядерные спины и магнитные моменты  $\text{Co}^{56}$  и  $\text{Co}^{57}$ . Бейкер, Блини, Ллуэллин, Шоу (Nuclear spins and magnetic moments of cobalt 56 and 57. Baker J. M., Bleaney B., Llewellyn P. M., Shaw P. F. D.), Proc. Phys. Soc., 1956, A69, № 4, 353—354 (англ.)

Измерены ядерный спин и магнитные моменты  $\text{Co}^{56}$  и  $\text{Co}^{57}$ . Радиоактивный кобальт был получен из  $r$ -ций ( $d, n$ ) и ( $d, 2n$ ). Измерение велось методом парамагнитного резонанса. Из анализа спектра парамагнитного резонанса следует значение ядерного спина  $I = 4$  для  $\text{Co}^{56}$ . Отношение магнитных моментов  $\text{Co}^{56}$  и  $\text{Co}^{59}$  найдено равным  $0,828 \pm 0,003:1$ . Магнитный момент ядра  $\text{Co}^{56}$  равен 4,648 яд. магнетонов. Для  $\text{Co}^{57}$  ранее найден магнитный момент  $4,65 \pm 0,05$  яд. магнетонов. Г. С.

**70851.** Поиски  $\text{Tc}^{98}$  с помощью нейтронного активационного анализа. Андерс, Сен-Сарма, Като (Search for technetium-98 by neutron activation analysis. Anders Edward, Sen Sarma R. N., Kato P. H.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 622—623 (англ.)

Существование  $\text{Tc}^{98}$  было подтверждено с помощью нейтронного активационного анализа. Хим. выход  $\text{Tc}$  определялся с помощью  $\text{Tc}^{95}$  с  $T_{1/2}$  60 дней, использованного в качестве индикатора. Наблюдалась активность  $\text{Tc}^{99m}$ . Часть активности  $\text{Tc}^{99m}$  может быть приписана  $\text{Tc}^{98}$ . По мнению авторов, полученные результаты могут скорее быть объяснены существованием  $\text{Tc}^{99m}$  с  $T_{1/2}$ , большим, чем  $T_{1/2}$  изомера, равный  $10^4$ , предложенный ранее. Г. С.

**70852.** Доказательство существования  $\gamma$ -линии с  $E$  258 кэв у  $\text{Sn}^{113}$ . Гарднер, Гопкинс (Evidence for the 258-kev gamma ray of  $\text{Sn}^{113}$ . Gardner Gerald, Hopkins John I.), Phys. Rev., 1956, 101, № 3, 999—1000 (англ.)

Измерения показали, что  $\text{Sn}^{113}$  испускает  $\gamma$ -линию с  $E$  258 кэв. Ее интенсивность относительно линии с  $E$  393 кэв составляет  $12 \pm 2\%$ . Измерения велась с помощью люминесцентного спектрометра с кристаллом  $\text{NaJ (Tl)}$ . Найдена кривая распада, дающая  $T_{1/2}$  130 дней

для всех  $\gamma$ -активностей  $\text{Sn}^{113}$ . Обсуждается схема распада.

Р. Ф.

**70853.** Выходы  $\text{J}^{120}$  в естественном и вызванном нейтронами расщеплении  $\text{U}$ . Пуркаяста, Мартин (The yields of  $\text{J}^{120}$  in natural and in neutron-induced fission of uranium. Purkayastha B. C., Martin G. R.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 3, 293—300 (англ.)

Изучались выходы  $\text{J}^{120}$  из распада  $\text{U}$ , идущего естественно и под влиянием нейтронов. При выделении  $\text{J}$  из продуктов распада  $\text{U}$  играют роль реакции:  $\text{J}^{120} (n, \gamma) \text{J}^{127}$ ,  $\text{J}^{127} (n, \gamma) \text{J}^{128}$ ,  $\text{J}^{127} (n, 2n) \text{J}^{126}$ ,  $\text{J}^{120}$ ,  $\text{J}^{128}$  и  $\text{J}^{126}$  являются  $\beta$ -излучателями и имеют  $T_{1/2}$ , равный 12,6 час., 25 мин. и 13 дней соответственно. Отделяется  $\text{J}^{120}$  от  $\text{J}^{120}$ , причем  $\text{J}^{128}$  высвечивается на уровень, которым можно пренебречь. Изотопы  $\text{J}$  отделяются от активностей с близкими  $T_{1/2}$ :  $\text{Na}^{24}$ ,  $\text{K}^{42}$  с  $T_{1/2}$  12,4 и 4,5 час. соответственно. Сечение захвата нейтронов  $\text{J}^{120}$  найдено равным 35 барн.

Г. С.

**70854.** Измерение коэффициентов конверсии на  $K$ -оболочке при распаде  $\text{Ho}^{165}$  с  $E$  95 эв. Штрибель (Messung des  $K$ -Schalen-Konversionskoeffizienten beim 95 keV-Übergang des  $\text{Ho}^{165}$ . Striibel Th.), Z. Naturforsch., 1955, 10a, № 11, 894 (нем.)

Коэффициенты конверсии на  $K$ -оболочке при распаде  $\text{Ho}^{165}$  с  $E$  95 кэв измерялись с помощью люминесцентного спектрометра с кристаллом  $\text{NaJ}$ . Продуктом распада является  $\text{Dy}^{165}$  с  $T_{1/2}$  140 мин. Верхняя граница  $\tau$   $\text{Ho}^{165}$ , равная  $5 \cdot 10^{-9}$  сек., была приведена в работе (Bell P. R., Siegbahn K. «Beta- and Gamma-Ray spectroscopy». S. 155).

Г. С.

**70855.** Излучение  $\text{W}^{178}$ . Бизи, Террани, Цанпа (Radiations from  $\text{W}^{178}$ . Bisi A., Terrani S., Zappa L.), Nuovo cimento, 1956, 3, № 3, 661 (англ.)

Окиси  $\text{Hf}$  облучались в циклотроне  $\alpha$ -частицами с  $E$  52 Мэв. После облучения был выделен образовавшийся  $\text{W}$ . После распада короткоживущих активностей однокристалльным  $\gamma$ -спектрометром было обнаружено  $\gamma$ -излучение с  $E$   $56,5 \pm 1,5$  кэв. Измерение интенсивности этого излучения продолжалось более 200 дней. Кривая распада оказалась сложной и была разложена на две, соответствующие  $T_{1/2}$   $22,0 \pm 0,5$  и  $145 \pm 5$  дней. Обе активности были приписаны  $\text{W}^{178}$  и  $\text{W}^{181}$  соответственно. Отношение активностей равно 4:1. Не было обнаружено  $\gamma$ -лучей с  $E$  0,270, 0,511 (аннигиляционное излучение) и 1,5 Мэв.

Ф. Ч.

**70856.** Конверсия  $\gamma$ -лучей  $\text{Pt}^{190}$ . Тим, Блэйлер (Conversion of the  $\text{Pt}^{190}$  gamma rays. Thiem E. M., Bleuler E.), Phys. Rev., 1956, 101, № 3, 1031—1033 (англ.)

Коэффициенты внутренней конверсии для переходов с  $E$  331 и 354 кэв в  $\text{Pt}^{190}$ , следующими за электронным захватом в  $\text{Au}^{190}$ , были получены с помощью лизового спектрометра, приспособленного для измерений на совпадениях.  $\gamma$ -Лучи 354 кэв отвечают  $E2$ -переходу. Показано, что часть электронов конверсии, связанных с  $E0$ -переходом, составляет  $0 \pm 5\%$ . Приведена схема распада.

Р. Ф.

**70857.** Угловая корреляция и электрический квадрупольный момент  $\text{Hg}$ . Паунд, Уэртхейм (Directional correlations and electric quadrupole moments of mercury isotopes. Pound R. V., Wertheim G. K.), Phys. Rev., 1956, 102, № 2, 396—399 (англ.)

Изучалась угловая корреляция  $\gamma$ -излучений с  $E$  368 и 159 кэв  $\text{Hg}^{199}$  с  $T_{1/2}$  44 мин. Показано, что излучение содержит 0,8% излучения типа  $E$  5 с преобладанием  $M$  4  $\gamma$ -лучей. Электрич. квадрупольный момент  $\text{Hg}^{199}$  с  $\tau$   $6,70 \pm 0,25$  миксек задается  $\tau$  и равен  $|Q_0| = 2,48 \pm 0,08$  барн. Электрич. квадрупольный момент  $\text{Hg}^{201}$  равен  $|Q_0| = 0,46^{+0,28}_{-0,11}$  барн и хорошо согла-

судется с данными, полученными радиочастотным методом.

**70858. Распад  $\text{Bi}^{207}$ . Лазар, Клема** (Decay of  $\text{Bi}^{207}$ . L. azar N. H., K. lema E. D.), Phys. Rev., 1955, 98, № 3, 710—718 (англ.)

С помощью сцинтилляционного спектрометра совпадений и спектрометра с одиночным кристаллом  $\text{NaJ}(\text{Ti})$  исследовано  $\gamma$ -излучение  $\text{Bi}^{207}$  с  $T_{1/2}$  8 лет. Для линий с  $E$  0,570, 1,07 и 1,77 Мэв относительные интенсивности равны 1:  $(0,84 \pm 0,06)$ :  $(0,096 \pm 0,007)$  соответственно. Показано, что излучение 2,34 Мэв возникает в результате чистого  $L$ -захвата, а 2,8% случаев  $K$ -захвата сопровождается излучением с энергией 0,570 Мэв. Предложена схема распада.

**70859. Сечения деления  $\text{U}^{235}$ ,  $\text{U}^{238}$ ,  $\text{Th}^{232}$ ,  $\text{Bi}^{209}$  и  $\text{Au}^{197}$  на протонах 100—340 Мэв. Стейнер, Юнгерман** (Proton-induced fission cross sections for  $\text{U}^{235}$ ,  $\text{U}^{238}$ ,  $\text{Th}^{232}$ ,  $\text{Bi}^{209}$  and  $\text{Au}^{197}$  at 100 to 340 Mev. Steiner Herbert, M., Jungerman John A.), Phys. Rev., 1956, 101, № 2, 807—813 (англ.)

Изучалось деление  $\text{U}^{235}$ ,  $\text{U}^{238}$ ,  $\text{Th}^{232}$ ,  $\text{Bi}^{209}$  и  $\text{Au}^{197}$  под действием протонов с  $E$  100—340 Мэв. Сечения деления  $\text{U}^{235}$ ,  $\text{U}^{238}$  и  $\text{Th}^{232}$  примерно постоянны в энергетич. интервале 100—340 Мэв. Сечения деления для  $\text{Bi}^{209}$ ,  $\text{Au}^{197}$  в этом энергетич. интервале существенно растут. Отношение сечений делений к сечению неупругого рассеяния протонов растет с ростом  $A$ . Полученное значение сечений позволяет выразить относительную вероятность деления изотопов на протонах как функцию от энергии протонов.

**70860. Период  $\alpha$ -распада  $\text{Pu}^{244}$ . Даймонд, Барнс** (Alpha half-life of  $\text{Pu}^{244}$ . Diamond Herbert, Barnes Raymond F.), Phys. Rev., 1956, 101, № 3, 1064—1066 (англ.)

Измерен  $T_{1/2}$   $\text{Pu}^{244}$ .  $\text{Pu}^{244}$  распадается следующим образом:  $\text{Pu}^{244} \xrightarrow{\beta^-, \gamma, \text{с } E \text{ 56 Мэв}} \text{Np}^{240} \xrightarrow{14,1 \text{ часа}} \text{Pu}^{240} \xrightarrow{7,3 \text{ мин}} \text{Pu}^{244}$ ;

$T_{1/2}$   $\text{Pu}^{244}$ , равный  $(7,6 \pm 2) \cdot 10^7$  лет, был получен измерением активности его продукта распада  $\text{Np}^{240}$ . Исследование велось с помощью детектора с кристаллом  $\text{NaJ}(\text{Ti})$  и фотомножителя. Найдено отношение массы  $\text{Pu}^{244}$  к массе  $\text{Pu}^{242}$  с  $T_{1/2}$   $(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^5$  лет. Обсуждается возможность обнаружения  $\text{Pu}^{244}$  в природе с помощью существующих методов, а также значение  $\text{Pu}^{244}$  и его дочерних продуктов распада как источников тепла в ранний период существования нашей планеты. Авторы считают, что в случае, если элементы создавались 5  $\cdot 10^9$  лет назад и кол-во  $\text{Pu}^{244}$  было сравнимо с половиной кол-ва  $\text{Th}^{232}$  в настоящее время, отношение  $\text{Th}^{232} : \text{Pu}^{244}$  равно  $10^{22}$ .

**70861. Энергетический спектр нейтронов из спонтанного деления  $\text{Cf}^{252}$ . Яльмар, Слетис, Томпсон** (Energy spectrum of neutrons from spontaneous fission of californium-252. Hjalmar Elis, Slatishilding, Thompson Stanley G.), Phys. Rev., 1955, 100, № 5, 1542—1543 (англ.)

Исследовался спектр энергии нейтронов из спонтанного расщепления  $\text{Cf}^{250}$  и  $\text{Cf}^{252}$  с  $T_{1/2}$  15 000 лет и 66 лет соответственно. Измерение велось методом ядерных эмульсий. Энергии нейтронов вычислялись по ф-ле  $E_n = E_p / \cos^2 \theta$ , где  $\theta$  — угол вылета нейтрона. Энергии протонов вычислялись с помощью соотношений для редкоземельных элементов, данных в работе (Laties и др., Proc. Roy. Soc., 1947, 59, 883). Исследован 281 след нейтронов.

**70862. Свойства  $\text{Fm}^{253}$ . Фридман, Гиндлер, Барнс, Шёблум, Филдс** (Properties of  $\text{Fm}^{253}$ . Friedman A. M., Gindler J. E., Barnes R. F., Sjoblom R., Fields P. R.), Phys. Rev., 1956, 102, № 2, 585—586 (англ.)

Энергия  $\alpha$ -распада  $\text{Cf}^{248}$ ,  $\text{Cf}^{250}$  и  $\text{Cf}^{252}$  аномальна при  $A = 250$ , что, по-видимому, связано с подоболочкой, содержащей 152 нейтрона. В настоящей работе аналогичная аномалия найдена в случае фермия ( $\text{Fm}^{253}$ ), полученного бомбардировкой  $\text{Cf}$   $\alpha$ -частицами с  $E$  34 и 42 Мэв. Нижний предел  $T_{1/2}$  спонтанного расщепления  $\text{Fm}^{253}$  найден равным 3000 дней. Найдена  $\alpha$ -активность с  $T_{1/2} > 10$  дней с  $E$  6,85 Мэв, приписанная  $\text{Fm}^{253}$ . Указывается, что энергия  $\alpha$ -распада  $\text{Fm}^{253}$ , равная 7,04 Мэв, является еще более аномальной, чем в случае  $\text{Cf}^{252}$ .

**70863. Фотораспад  $\text{Sm}$ . Силва, Гольдберг** (Photodisintegration of Samarium. Silva E., Goldemberg J.), Nuovo cimento, 1956, 3, № 1, 12—15 (англ.; рез. итал.)

Изучался фотораспад  $\text{Sm}$ . Рассмотрена р-ция  $\text{Sm}^{144}(\gamma, n)\text{Sm}^{143}$  с пороговым значением 9,6 Мэв. Соответствующее сечение равно 135 мбарн.  $\text{Sm}^{143}$  имеет  $T_{1/2}$  8 мин. Г. С.

**70864. Деление ядер урана протонами с энергией 460 Мэв. Иванова Н. С., Перфилов Н. А., Шамонов В. П.** Докл. АН СССР, 1955, 103, № 4, 573—575

Исследовано деление  $\text{U}$  протонами с  $E$  460 Мэв. Исследованы две стадии процесса: вылет быстрых заряженных частиц и деление ядра с испусканием медленных частиц. Исследование велось методом ядерных эмульсий. Приведено распределение осколков по пробегам. Показано, что средняя кинетич. энергия осколков получается только за счет их кулоновского отталкивания.

**70865. Нейтроны реакции  $\text{N}^{14}(d, n)\text{O}^{15}$ . Нонака, Морита, Каван, Исимацу, Суэмацу, Такесита, Накадзима, Вакуда** (On the neutron from the  $\text{N}^{14}(d, n)\text{O}^{15}$  reaction. Nonaka Itaru, Morita Susumu, Kawai Nawoyuki, Ishimatsu Toshiyuki, Suematsu Shigeru, Takeshita Kenji, Nakajima Yutaka, Wakuda Yoshihisa), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 1, 1—7 (англ.)

Методом фотопластинок проведено исследование энергетич. спектра и углового распределения нейтронов р-ции  $\text{N}^{14}(d, n)\text{O}^{15}$  для  $E_d$  1,85 Мэв. Величина  $Q$ , соответствующая основному состоянию  $\text{O}^{15}$ , оказалась равной  $(5,21 \pm 0,07)$  Мэв. Кроме того, была замечена группа нейтронов малой энергии, соответствующая первому возбужденному уровню ядер  $\text{O}^{15}$ , но она перекрывалась фоном от р-ции  $\text{C}^{12}(d, n)\text{N}^{13}$  на примесях углерода. Угловое распределение (в системе центра масс) нейтронов с большой энергией имеет максимум вблизи  $20^\circ$  и значительный спад после максимума, что свидетельствует о р-ции срыва  $I_p = 1$ .

**70866. Реакция  $(\alpha, n)$  на легких ядрах. Кунтин, Дойл** ( $(\alpha, n)$  type reactions in light nuclei. Quinton A. R., Doyle W. T.), Phys. Rev., 1956, 101, № 2, 669—672 (англ.)

С помощью двух независимых методов, основанных на использовании телескопа из счетчиков протонов отдачи и пороговых детекторов нейтронов, изучен ряд р-ций  $(\alpha, n)$ . Получены следующие значения для различных энергий нейтронов возбуждения:  $\text{B}^{10}(\alpha, n)\text{N}^{13} - 3,85 \pm 0,3$ ;  $-2,5 \pm 0,3$ ;  $-1,3 \pm 0,3$  Мэв;  $\text{B}^{11}(\alpha, n)\text{N}^{14} - 4,8 \pm 0,3$ ;  $-3,85 \pm 0,3$ ;  $-3,15 \pm 0,3$ ;  $-2,0 \pm 0,3$ ;  $0,0 \pm 0,3$  Мэв;  $\text{F}^{19}(\alpha, n)\text{Na}^{23} - 5,0 \pm 0,2$ ;  $-4,25 \pm 0,2$ ;  $-3,8 \pm 0,2$ ;  $-3,15 \pm 0,2$ ;  $-2,45 \pm 0,2$ ;  $-2,0 \pm 0,2$  Мэв;  $\text{P}^{31}(\alpha, n)\text{Cl}^{34} - 5,7 \pm 0,2$  Мэв. Найдена функция возбуждения  $\beta^+$ -активного  $\text{Cl}^{34}$  с  $T_{1/2}$  1,58 сек.

**70867. Сравнение дифференциальных сечений реакций  $\text{C}^{12}(d, p)\text{C}^{13}$  и  $\text{C}^{12}(d, n)\text{N}^{13}$ . Бененсон, Джонс, Мак-Эллистрем** (Comparison of differential cross sections for the reactions  $\text{C}^{12}(d, p)\text{C}^{13}$  and  $\text{C}^{12}(d, n)\text{N}^{13}$ . Benenson R. E., Jones K. W., McElli-

strem M. T.), Phys. Rev., 1956, 101, № 1, 308—310 (англ.)

Измерены дифференциальные сечения  $p$ -ций  $C^{12}(d, p)C^{13}$  и  $C^{12}(d, n)N^{13}$ , приводящих к образованию зеркальных ядер  $C^{13}$  и  $N^{13}$  в основном состоянии, для  $E_d = 2,68$  и  $3,26$  Мэв. Сравнение сечений при угле, отвечающем первому максимуму сечения  $p$ -ции срыва, показывает, что приведенные ширины зеркальных ядер  $C^{13}$  и  $N^{13}$  одинаковы. Этот результат находится в согласии с предположением о зарядовой симметрии ядерных сил. Результаты согласуются с теорией Батлера (Butler S. T., Proc. Roy. Soc., 1951, A208, 559). Р. Ф.

**70868.** Пример аннигиляции пары антипротон-нуклеон. Чеймберлин, Чапп, Экспонг, Голдхабер, Голдхабер, Лофгрэн, Сегре, Унганд, Амальди, Барони, Кастаньоли, Францинетти, Манфредини (Example of an antiproton-nucleon annihilation. Chamberlain O., Chupp W. W., Ekspong A. G., Goldhaber G., Goldhaber S., Lofgren E. J., Segrè E., Wiegand C., Amaldi E., Baroni G., Castagnoli C., Franzinetti C., Manfredini A.), Phys. Rev., 1956, 102, № 3, 921—923 (англ.)

Наблюдалась аннигиляция отрицательного протона, открытого недавно в излучении из Си-пластинки под действием протонов с 6,2 Бэв (РЖФиз, 1956, 22045). Число антипротонов, попадающих в эмульсионную камеру, увеличено отсутствием поглотителей, предшествующих эмульсионной камере. Следы антипротонов отличаются от следов  $\pi$ -мезонов с помощью счета зерен ядерной эмульсии. Найден ряд звезд антипротонов. Особенный интерес представляет одна из звезд, так как видимая энергия  $p$ -ции превышает  $M_p C^2$ , где  $M_p$  — масса протона. Это является прямым подтверждением того факта, что антипротон является античастицей протона в смысле Дирака и что наблюдаемая  $p$ -ция является аннигиляцией протон — антипротон. Г. С.

**70869.** Об аннигиляции пары протон — антипротон с выделением  $\pi$ -мезонов. Амати, Витале (On the pion annihilation of nucleon — antiproton pairs. Amati D., Vitale B.), Nuovo cimento, 1956, 3, № 6, 1411—1424 (англ.; рез. итал.)

Рассмотрена аннигиляция пары протон — антипротон, находящейся в связанном  $s$ -состоянии. Рассматриваются случаи аннигиляции с рождением  $\pi$ -мезонов. Использована статистич. модель Ферми. Получены угловое распределение и энергетич. спектр  $\pi$ -мезонов. Найден отношение аннигиляций с выделением  $3\pi$ -мезонов к  $2\pi$ -мезонной аннигиляции. Показано, что при  $3\pi$ -мезонной аннигиляции спин, орбитальный момент и изотопич. спин связаны отношением:  $(-1)^{L+S+T+1} = 1$ . Г. С.

**70870 Д.** Угловая корреляция каскадного  $\gamma$ -излучения из  $Sn^{116}$  и  $Ge^{72}$ . Шаренберг (The directional correlation of successive gamma rays from  $Sn^{116}$  and  $Ge^{72}$ . Scharenberg Rolf Paul. Doct. diss., Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1637 (англ.)

Изучалась угловая корреляция  $\gamma$ -излучения из  $Sn^{116}$  и  $Ge^{72}$ .  $Sn^{116}$  распадается через  $\gamma$ -каскад с  $E$  1,09; —1,27; 1,48; —1,27; 0,40; —2,09 Мэв, сопровождающий  $\beta$ -распад  $In^{116m}$  с  $T_{1/2}$  54 мин.  $Ge^{72}$  распадается через  $\gamma$ -распад, сопровождающий  $\beta$ -распад  $Ga^{72}$  с  $T_{1/2}$  14 час. Приписаны спины найденным ядерным состояниям. Обсуждаются схемы распада. Г. С.

**70871 Д.** Схема распада и исследование радиоактивных продуктов реакций, идущих под действием дейтронов. Кассатт (Decay scheme and characterization study of radioactive products of deuteron reactions. Cusatt

Wayne Alexander, Jr. Doct. diss., Univ. Michigan, 1953), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 683 (англ.)  
Изотопы  $V^{47}$ ,  $Y^{85}$ ,  $Y^{92}$ ,  $Ag^{114}$  и  $In^{107}$ , выделенные из мишени, подвергнутой бомбардировке дейтронами с  $E$  7,8 Мэв, изучались с помощью  $\beta$ -спектрометра и  $\gamma$ -спектрометра. Найденные новые группы  $\gamma$ -лучей в случае  $V^{47}$ ,  $Y^{92}$ ,  $Ag^{104}$  и  $In^{107}$ . Найден  $T_{1/2}$   $Y^{85}$ . Обсуждалась схема распада. Г. С.

См. также: Элементарные частицы 70916. Ядерная аппаратура 71078, 71079, 71086—71088, 71090, 71213, 72066

## АТОМ

**70872.** О статистической модели атома, в которой электроны сгруппированы по главному квантовому числу. Гомбаш, Ладаньи (Über ein statistische Atommodell, in welchem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind. Gombás P., Ladányi K.), Acta physiol. Acad. sci. hung., 1955, 5, № 3, 313—323 (нем.; рез. русс.)

Предложена статистич. модель атома, в которой электроны сгруппированы по значениям главного квантового числа. К каждой группе электронов, принадлежащих к определенному значению главного квантового числа  $n$ , в отдельности применяется статистич. модель. Возможность раздельного статистич. рассмотрения отдельных электронных оболочек достигается использованием добавочного потенциала (Gombás P., Acta physiol. Acad. sci. hung. 1952, 1, 285), заменяющего условия ортогональности. Пространственная плотность электронов в  $n$ -й оболочке ищется в виде  $\rho_n = A_n^{2(n-1)} e^{-2\lambda_n r}$ , где  $\lambda_n$  — варьируемый параметр. Получены выражения энергии для каждой электронной оболочки в отдельности. Обмен не учитывается; взаимодействие электрона с самим собой исключается по способу Ферми — Амальди; не учитывается взаимодействие данной электронной оболочки с внешними оболочками, так как это слабо сказывается на ходе электронной плотности в рассматриваемой оболочке. В первом приближении значения  $\lambda_n$  находятся путем последовательной минимизации энергии для оболочек с  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Такой расчет произведен для Ne, Ar, Kr, Xe и Rb<sup>+</sup>. В отличие от обычной статистич. модели атома вычисленная авторами электронная плотность имеет характерные максимумы в местах расположения отдельных электронных оболочек и находится в хорошем согласии с ходом плотности, вычисленной по методу самосогласованного поля Хартри. Возможно уточнение результатов на основе высших приближений к минимуму энергии атома: для этого следует одновременно варьировать все параметры  $\lambda_n$ . Т. Р.

**70873.** Температурное поведение статистической модели атома Томаса-Ферми. Латтер (Temperature behavior of the Thomas-Fermi statistical model for atoms. Latter Richard), Phys. Rev., 1955, 99, № 6, 1854—1870 (англ.)

Исходя из зависимости плотности  $\rho$  электронного газа в модели Томаса-Ферми от  $T$ -ры  $\rho(r) = (8\pi/h^3) \cdot \int_0^\infty p^2 dp / \exp \{ [-\alpha + p^2/2m - eV(r)]/kT \} + 1$ , где  $\nabla^2 V(r) = 4\pi e \rho(r)$ , автор выводит ф-лы для давления, кинетич. и потенциальной энергии (удовлетворяется теорема вириала) и энтропии электронного газа в атоме. Исследованы аналитич. свойства у-ния Томаса-Ферми; предложен приближенный метод его решения в виде ряда. Численный расчет величин, характеризующих статистич. свойства атома, выполнен на электронной счетной машине; результаты, более полные и точные чем полученные ранее (Feinman, и др., Phys. Rev., 1949, 75, 1561), представлены графически. Е. Б.



**70874. Рассеяние электронов атомами и столкновения с перераспределением частиц. У Да-ю (Scattering of an electron by an atom and rearrangement collisions. W u T a - Y o u),** *Canad. J. Phys.*, 1956, 34, № 2, 179—189 (англ.)

На примере рассеяния электрона на атоме Н рассмотрен ряд вопросов теории столкновений с перераспределением частиц. Мотт и Мэсси получили амплитуды прямого и обратного рассеяния соответственно из волновых функций  $\psi_D$  и  $\psi_E$ , удовлетворяющих различным граничным условиям. В настоящей работе эти амплитуды получаются автоматически из одной симметризованной функции. Показано, что метод Алтушлера (РЖХим, 1954, 19486) в случае рассеяния электронов приводит к тем же результатам, что и метод симметризованных волновых функций. Метод Алтушлера обобщен на случай перераспределения нетождественных частиц (напр., рассеяния  $\mu$ -мезонов на водороде). Наконец, те же выражения амплитуды из рассеяния, а также равенство  $\psi_E = \psi_D$  получены в первом приближении зависящей от времени теории возмущений. Автор указывает, что одна и та же волновая функция, описывающая рассеяние, может быть разложена по различным полным системам стационарных состояний. Каждое такое представление содержит явно конечные состояния с определенным распределением частиц и неявно — все другие распределения. Собственные функции разных представлений не ортогональны друг к другу. Однако, как показывают все рассмотренные примеры, это не приводит к каким-либо трудностям при решении задач перераспределения частиц, если только используемые функции являются точными решениями невозмущенного гамильтониана. В частности, показано, что результаты последней работы Дирака (РЖХим, 1956, 70885), учитывавшего неортогональность собственных функций начального и конечного состояний, могут быть приведены к обычному виду.

Л. В.

**70875. Энергия корреляции электронов в атоме гелия. Митлер (Correlation energy of helium. Mittler H e n r i),** *Phys. Rev.*, 1955, 99, № 6, 1835—1836 (англ.)

Вычислена корреляционная поправка  $\epsilon$  к энергии  $E$  электронов в атоме гелия, найденной по методу самосогласованного поля (Wilson V. C., Lindsay R. B., *Phys. Rev.*, 1935, 47, 681). Применяется метод, аналогичный методу приближенного учета обмена (Slater J. C., *Phys. Rev.*, 1951, 81, 385). Корреляция электронов учитывается с помощью введения добавочного центрально-симметрического потенциала, предложенного Вигнером (Wigner E., *Phys. Rev.*, 1934, 46, 1002) для расчета энергии корреляции валентных электронов в кристаллах щел. металлов. Поправка  $\epsilon$  находится по методу теории возмущений при помощи самосогласованных волновых функций, вычисленных ранее (см. 1-ю ссылку). Вычисленные значения энергии (в ридбергах):  $E = -5,724$ ;  $\epsilon = -0,0895$ ;  $E + \epsilon = -5,814$ . Эксперимент:  $E = -5,8067$ .

Т. Р.

**70876. Опыт расчета потенциалов ионизации с учетом поляризации ионов и сил отталкивания. Катаев Г. А.,** *Уч. зап. Томск. ун-та*, 1955, № 26, 50—55

Предлагается ф-ла для расчета потенциала ионизации внешних электронов атомов. Взаимодействие валентных электронов с атомным остатком представляется в виде суммы обычного кулоновского взаимодействия, взаимодействия с индуцированным дипольным моментом и дополнительного экспоненциального члена отталкивания  $de^{-r/a}$  (согласно Борну и Майеру). Коэфф.  $b$  вычисляется из условия равновесия. При вычислении дипольного момента атомного остатка предполагается, что он наводится не всем зарядом валентных электронов  $Z$ , а частью  $Z - k$ . Параметры  $p$  и  $k$ , а также поляризуемость  $\alpha$  определяются по эмпирич. ф-лам, предложенным автором. При этом различаются 3 типа внешних электронных оболочек: 8 электронов, 18 электронов и  $18+2$  электрона или любая незаполненная оболочка. В результате

получена следующая ф-ла для потенциала ионизации:  $U = -(N e^2 Z p / 2 r_a) \{ [1 + (p - k) / 2 p \cdot (Z - k)^2 / Z \cdot$

$\cdot (\alpha / r_a^3)] - p / r_a [1 + 2 ((p - k) / p) \times (Z - k)^2 / Z] \cdot$

$\cdot (\alpha / r_a^3) \}$ , где  $N$  — число Авогадро,  $p = Z + 1$ ,  $r_a$  — радиус атома (использовались значения  $r_a$ , приведенные ранее (Ормонт Б. Ф., Структуры неорганических молекул, ГХТИ, М.-Л., 1950)). Приведены результаты расчетов для большого числа элементов, довольно хорошо согласующиеся с эксперим. данными.

Л. В.

**70877. Состояния  $^1I$  трехвалентного празеодима и тулия. Иёргенсен (The states  $^1I$  of trivalent praseodymium and thulium. J ø r g e n s e n C h r. K l i x b u l l),** *Acta chem. scand.*, 1955, 9, № 3, 540—542 (англ.)

Обсуждается вопрос о положении перехода  $^2H_{4(4)} - ^1I_6$  в спектрах поглощения  $Pr^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ . Расчет  $4f^2$ -конфигурации для  $Pr^{3+}$  при помощи значений параметров  $F_2, F_4, F_6$  привел к выводу, что переход  $^2H_4 - ^1I_6$  должен быть расположен в области триплета  $^3P_{0,1,2}$  и, возможно, перекрывается им, так как при исследовании  $Pr(ClO_4)_3$  полосу перехода на уровень  $^1I_6$  обнаружить не удалось. Ранее приписываемая ему полоса, обладающая аномально высоким значением силы осциллятора, по новым данным отнесена к переходу на уровень  $^1D_2$ . Исследованы спектры поглощения  $0,2 M Tm(ClO_4)_3$  и получены следующие результаты ( $\lambda$  в м $\mu$ ), в скобках значения коэфф. поглощения,  $\epsilon$ , и силы осциллятора  $p \cdot 10^6$  (последняя цифра): 780 (1,0; 1,9); 695, 682, 655 (0,9; 1,5; 0,3; 3,0); 462 (0,4; 0,4); 358, 355 (0,8; 0,8; 2,4); 290, 284 (0,1; 0,2; 0,4); 276, 274 (0,1; 0,2; 0,3); 263, 260 (1,4; 1,2; 5). Найденные значения силы осцилляторов полос поглощения согласуются с литературными (Rodden C. J., *J. Research Nat. Bur. Standards*, 1942, 28, 265), за исключением полос 355 и 358 м $\mu$ , для которых полученное  $p$  значительно меньше. Расчет  $4f^2$ -конфигурации  $Tm^{3+}$  со значениями параметров  $F_2 = 450 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_4 = 90 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_6 = 9 \text{ см}^{-1}$  и  $\zeta = -1400 \text{ см}^{-1}$  приводит к несколько отличной по сравнению с литературными данными (Bethe H. A., Spedding F. H., *Phys. Rev.*, 1937, 52, 454) интерпретации спектра. Однако отсутствие эксперим. данных по квантовым числам  $I$  полос поглощения не позволяет сделать окончательного заключения о достоверности последней.

В. А.

**70878. Обдирка однозарядных ионов аргона в гелии, неоне, аргоне и криптоне при энергии 40—180 эв. Каминкер Д. М., Федоренко Н. В.,** *Ж. техн. физики*, 1955, 25, № 11, 1843—1853

Исследовалась обдирка иона  $A^+$  с энергией 40—180 кэв при однократных столкновениях с атомами газа. Наблюдения производились на двойной масс-спектрометрич. установке. Вычисленные сечения процесса  $A^+ \rightarrow A^{2+}$  составляют 50% от эксперим. величины полного эффективного сечения этого процесса. Для глубоких обдирок ( $A^+ \rightarrow A^{2+}$ ,  $A^+ \rightarrow A^{3+}$ ,  $A^+ \rightarrow A^{4+}$ ,  $A^+ \rightarrow A^{7+}$ ) вычисленные сечения отвечают только весьма малой доле полного эффективного сечения для соответствующих процессов. Даны сечения процессов для обдирки ионов  $A^+$  в гелии, неоне, аргоне и криптоне при различных энергиях. Во всем обследованном диапазоне энергии наблюдается возрастание сечений обдирки с увеличением энергии ионов. Процесс  $A^+ \rightarrow A^{2+}$  обладает наибольшим сечением. Сечения процессов, связанных с удалением нескольких электронов, уменьшаются приблизительно на порядки величины при переходе к обдирке каждого следующего электрона. Сечения процесса  $A^+ \rightarrow A^{2+}$  в различных газах мало отличаются по величине и при энергии 180 кэв составляют  $1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ . Сечения более глубоких обдирок резко отличаются для различных газов. Эти сечения являются наибольшими в аргоне и наименьшими в гелии и криптоне. Авторы сопоставили величину логарифма сечения обдирки со



скоростью наиболее глубокого из удаляемых электронов  $v_n$ , выраженной в единицах  $e^2/h$ . Полученные зависимости представляют собой прямые линии, удовлетворяющие эмпирической ф-ле:  $\lg \sigma_{i-n}^* = a/v_n^{1/2} - b(v_n/v_0)$ , где  $a$  и  $b$  — некоторые константы, зависящие от рода сталкивающихся атомных частиц. В работе приводятся также зависимости сечения обдирки для процесса  $A^+ \rightarrow A^{2+}$  от энергии относительного движения в различных газах. При одинаковых энергиях относительного движения сечения возрастают в последовательности: криптон, аргон, неон, гелий, что связано, по мнению авторов, с тем, что вероятность обдирки однозарядного иона должна быть больше в случае столкновения с легким атомом, нежели с тяжелым. О. Ю.

**70879. Об определении концентрации возбужденных атомов ртути в разряде в смеси паров ртути с инертными газами.** Пенкин Н. П., Палладин М. Н., Вестн. Ленингр. ун-та, 1955, № 8, 113—122

Методом кривых Рождественского измерены заселенности  $6^3P_{0,1,2}$  уровней атома ртути в разряде в смеси паров ртути с инертными газами (Ar, Ne, Xe). Параллельно оптическим измерениям методом зондов определялись конц-ии электронов и электронная т-ра. Определена заселенность уровня ртути  $6^3P_2$  в зависимости от давлений Ar, Ne, Xe. Наибольшая заселенность уровня  $^3P_2$  наблюдается при добавлении в разряд Ar, наименьшая — Xe, при давлении примеси  $\sim 0,2$  мм рт. ст. Роль инертного газа, по мнению авторов, сводится к изменению конц-ии электронов, т-ры электронного газа и к затруднению диффузии метастабилей к стенкам разрядной трубки. Пользуясь ф-лами Фабриканта (Докл. АН СССР, 1937, 15, 451) и результатами своих зондовых измерений, авторы вычислили кривую зависимости числа соударений, возбуждающих уровень  $6^3P_2$ , от давления примеси Ar. Из совпадения хода кривой числа возбуждающих соударений с кривой конц-ии возбужденных атомов авторы делают вывод о независимости заселенности уровня  $^3P_2$  от ступенчатых и каскадных переходов, а также о независимости времени жизни атома ртути в состоянии  $^3P_2$  от давления примешанного инертного газа. Приведены результаты измерений конц-ий атомов на уровнях  $6^3P_{0,1,2}$  при давлениях ртути  $2 \cdot 10^{-2}$ ,  $3 \cdot 10^{-2}$  и  $4 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., токах разряда 0,2 и 0,5 а и давлениях аргона от 0 до 4 мм рт. ст., т-ры электронного газа и конц-ии электронов, а также равновесные конц-ии, вычисленные по ф-ле Больцмана с электронной т-рой в показателе и отношение измеренных конц-ий к вычисленным. Делается вывод, что конц-ии возбужденных атомов на метастабильных уровнях  $6^3P_{0,2}$  с увеличением разрядного тока и давления паров ртути и инертного газа приближаются к равновесным и достигают их при давлениях паров ртути больших  $2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., токе 0,5 а и давлении аргона, равном нескольким десяткам мм рт. ст. Заселенность излучающего уровня  $6^3P_1$  при всех условиях опыта не превышала 60% от равновесной. Близость значений конц-ий возбужденных атомов, измеренных методом кривых и вычисленных по ф-ле Больцмана, указывает на то, что разрушение метастабильных атомов происходит при соударениях с электронами. Из опытов по измерению интенсивности видимого триплетта ртути вытекает, что переходы  $6^3P_{0,2} - 6^3P_1$  начинают играть заметную роль при конц-ии электронов порядка  $10^{12}$  см $^{-3}$ . О. Ю.

**70880. Выход флуоресценции К-серии аргона, меди-65 индия-113.** Гаррисон, Крофорд, Гопкинс (K-series fluorescence yields of argon, copper-65, and indium-113. Harrison G. I. R., Crawford R. C., Hopkins J. I.), Phys. Rev., 1955, 100, № 3, 841—844 (англ.)

Сообщаются результаты измерения величин выхода

флуоресценции  $W_K$ , К-уровня атомов Ar, Cu $^{65}$  и In $^{113}$ .  $W_K$  определяется как отношение числа квантов, испускаемых при заполнении «дырки» в электронной К-оболочке, к числу этих дырок (вторым альтернативным процессом является эффект Оже). Для определения  $W_K$  изучался спектр оже-электронов и фотоэлектронов, возникающих при поглощении X-лучей К-серии. Измерения производились пропорциональным счетчиком, заполняемым смесью 90% аргона и 10% метана при давл. 1 атм. Пропорциональность величины импульса и энергии частицы достигалась при напряжении 1600—2000 в, что проверялось на фотоэлектронах, возникающих при захвате 8 кэв X-лучей Zn $^{65}$ . Проводится анализ энергетич. спектра фото- и оже-электронов, откуда после введения поправки на эффективность счетчика в соответствующем интервале энергии лучей для Ar, Cu $^{65}$  и In $^{113}$  найдены значения выхода флуоресценции: для Ar  $W_K = 0,081 \pm 0,006$ ; для Cu $^{65}$   $W_K = 0,39 \pm 0,02$ ; для In $^{113}$   $W_K = 0,82 \pm 0,02$ . Указывается, что полученные величины  $W_K$  хорошо согласуются с теоретич. значениями: 0,081; 0,37 и 0,82 и со значениями, ранее найденными другим методом (РЖФиз, 1953, 8083). Д. Г.

**70881. Аномальное рентгеновское рассеяние тяжелыми атомами в области К- и L-оболочек, согласно квантово-механической теории дисперсии.** I, II. Эйзенлоер, Мюллер (Anomale Röntgenstreuung schwerer Atome im Bereich der K- und L-Kanten nach der wellenmechanischen Dispersions-theorie. I, II. Eisenlohr H., Müller G. L. J.), Z. Phys., 1954, 136, № 5, 491—533 (нем.)

I. Рассматривается дифференциальное сечение рассеяния рентгеновского излучения тяжелыми атомами в случае, когда энергия падающего кванта близка к энергии ионизации в оболочке. Сечение рассеяния определяется во втором порядке теории возмущений, причем рассматриваются лишь виртуальные переходы через состояние непрерывного спектра. Поскольку в рассматриваемой области энергий кванта отношение радиуса L-оболочки  $a_L$  к длине волны рассеиваемого кванта  $\lambda$  мало,  $x = a_L/\lambda \ll 1$ , то в расчете используется разложение по мультиполям и сохраняются лишь члены, пропорциональные  $x^0$  и  $x^2$ , т. е. рассматривается лишь дипольное рассеяние в нулевом и первом порядках и квадрупольное в нулевом. Матричные элементы перехода вычисляются с волновой функцией атома, взятой как антисимметризованное произведение одноэлектронных кулоновских нерелятивистских функций. Экранирование учитывается путем введения эффективного заряда ядра для каждой оболочки. Таким образом матричный элемент перехода сводится к одноэлектронному матричному элементу. В используемом приближении одноэлектронный матричный элемент вычисляется до конца, и матричный элемент перехода сводится к интегралу по энергии виртуальных состояний от известной функции энергии. Оценки интеграла, однако, не произведено. Приведены лишь результаты расчета одноэлектронных матричных элементов и таблица функций, входящих под интеграл по виртуальным состояниям, для 2s- и 5p-электронов L-оболочки.

II. Для сравнения результатов теории с экспериментом вводятся поправки в ф-лы для атомного фактора, найденного в части I: 1) эффект экранирования L-электронов электронами К-оболочки учитывается путем введения эффективного ядерного заряда ( $Z - \zeta$ ), где для L-электронов значение числа  $\zeta$  выбрано равным 3,5; 2) эффект внешних электронов учитывается путем введения поправки к электронному терму  $eV_i$ , зависящей от величины орбитального момента электрона  $l$ ; электронный терм в этом случае равен  $E' = E + eV_i$ ; 3) учет

спин-орбитального взаимодействия  $L$ -электронов производится путем перехода от шредингеровского электронного термина  $E_2 = -1/4(Z-S)^2$  к ф-ле Зоммерфельда для тонкой структуры атома. Незначительная поправка к терму  $E_1$  определялась для атомов Te, Wo, Pt и Au путем вычитания из ионизационного потенциала электрона  $L$ -оболочки термина  $E_1$  (приводятся таблица значений термов и поправка для этих четырех атомов). Интеграл по энергии промежуточного виртуального состояния, к которому был сведен матричный элемент процесса рассеяния кванта на атоме, вычисляется приближенно с учетом всех вышеприведенных поправок. В результате для атомного фактора рассеяния кванта  $F(0) = V/I_0 = V\bar{D}_1 + 1/2 \times^2 (D_2/V\bar{D}_1 + (Q/V\bar{D}_1) 4 \cos^2\theta / (1 + \cos^2\theta))$ , где  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $Q$  — коэфф., определяемые численно в каждом конкретном случае. Приводится таблица значений вспомогательных величин, через которые выражаются эти коэфф.,  $I$  — интенсивность рассеяния излучения атомом;  $I_0$  — интенсивность рассеяния свободными электронами излучения. Найдено эффективное число  $L$ -электронов, участвующих в процессе. Кроме числа электронов  $n_L$ ,

найлены угловая и частотная зависимости атомного фактора рассеяния  $F(\theta, \omega)$ . Угловое распределение рассеянного излучения вычислялось для аморфного Te для длин волн  $\lambda = 2.28, 1.54$  и  $0.558$  Å. Результаты расчета представлены как в форме таблиц значений  $F$  в зависимости от  $\sin\theta/\lambda$  для всех трех длин волн  $\lambda$  для дипольного и квадрупольного рассеяния отдельно, так и в форме графика углового распределения. Зависимость атомного фактора от частоты кванта рассматривалась для Te и Wo в интервалах длин волн  $0.078-4$  Å и  $0.08-2.0$  Å соответственно и только для одного угла рассеяния  $\theta = 0^\circ$ . Расчет произведен только для дипольного рассеяния в нулевом приближении. Результаты представлены как в форме таблицы значений атомного фактора от  $\lambda$ , так и в виде графика. Указывается на неожиданно сильное влияние  $L$ -электронов на зависимость атомного фактора от частоты в области частот и ионизации  $L$ -оболочки. Результаты расчета сравниваются с эксперим. данными, полученными Брентано и Бехтером (Brentano I. C. M., Baxter A., Z. Phys., 1934, 89, 720). Отмечается хорошее согласие теоретич. и эксперим. значений атом-фактора. Рассчитан коэфф. поглощения квантов в Te как функции частоты. Результаты расчета находятся в хорошем согласии с эксперим. данными.

Д. Г.

**70882. Изотопический эффект в спектре индия. Джэксон** (Isotope effect in the spectrum of Indium. I. Jackson D. A.), Phys. Rev., 1956, 101, №4, 1425—1426 (англ.)

С помощью интерферометра Фабри-Перо и источника света с полым катодом, охлаждаемым водой, измерено изотопич. смещение на пяти линиях дугового спектра In. Измерения проводились на естественной смеси изотопов In и смеси, обогащенной изотопом  $\text{In}^{113}$  (49,7%). Получены следующие величины изотопич. смещения (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\lambda 4511$  ( $5^2P_{1/2} - 6^2S_{1/2}$ ) —  $0,011 \pm 0,0002$ ;  $\lambda 4101$  ( $5^2P_{1/2} - 6^2S_{1/2}$ ) —  $0,0112 \pm 0,0002$ ;  $\lambda 3256$  ( $5^2P_{3/2} - 5^2D_{3/2}$ ) —  $0,0094 \pm 0,0004$ ;  $\lambda 3039$  ( $5^2P_{3/2} - 5^2D_{3/2}$ ) —  $0,0095 \pm 0,0004$  и  $\lambda 2710$  ( $5^2P_{3/2} - 6^2D_{3/2}$ ) —  $0,0088 \pm 0,0007$ .

Во всех случаях компоненты  $\text{In}^{113}$  смещены в сторону меньших длин волн. В работе уделено большое внимание уменьшению систематич. и случайных ошибок. На основании эксперим. данных делаются некоторые выводы о возможных смещениях в термах.

Н. Я.

**70883. Изотопическое смещение в спектре Gd. Конферман, Крюгер, Штейнфельд** (Über die Isotopieverschiebung im Spektrum des Gd. Konferman Hans, Krüger Lorenz, Steudel Andreas), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 8, 175—176 (нем.)

Исследовано изотопич. смещение в спектре Gd на смеси изотопов, обогащенной до 14,9% изотопом  $\text{Gd}^{152}$ . Измерения, проведенные на восьми линиях нейтрального атома Gd, показали, что в величине изотопич. смещения в спектре Gd, так же как в спектрах Nd и Sm, наблюдается «скачок» при добавке 45-й пары нейтронов. Получающееся при этом изменение деформации ядра для трех этих элементов приблизительно одинаково. Приведены таблицы относительной величины изотопич. смещения для Gd и величин  $\epsilon_{\text{св}}/\epsilon_{\text{св}}^{\text{теор}}$  для Nd, Sm и Gd.

Ю. Д.

**70884. Исправление к статье «Сверхтонкая структура спектра рутения». Часть III. Муракова** (Errata. Murakawa Kiyoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 2, 182 (англ.)  
К РЖХим, 1956, 34982.

## МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

**70885. Замечание об использовании неортогональных волновых функций в расчетах по теории возмущений. Дирак** (Note on the use of non-orthogonal wave functions in perturbation calculations. Dirac P. A. M.), Canad. J. Phys., 1955, 33, № 12, 709—712 (англ.)

В общем виде разбирается первое приближение теории возмущений для задач столкновений, сопровождающихся перезарядкой атомов (или хим. изменениями). Рассматривается система, состоящая из двух атомов A и B, один из которых положительно ионизован. При отсутствии взаимодействия между A и B, возможны состояния двух типов: 1) нейтр. атом A и положительный ион B<sup>+</sup>; 2) положительный ион A<sup>+</sup> и нейтр. атом B. Соответствующие волновые функции удовлетворяют ур-ниям Шредингера  $[H(A) + H(B^+)]\varphi_\lambda = E_{\lambda\varphi_\lambda}$  и  $[H(A^+) + H(B)]\chi_\mu = E_{\mu\chi_\mu}$ . Функции  $\varphi_\lambda$  неортогональны к функциям  $\chi_\mu$ . С учетом взаимодействия гамильтониан системы может быть представлен в виде  $H(A) + H(B^+) + V_1$  или  $H(A^+) + H(B) + V_2$ . Если начальное состояние системы описывается волновой функцией  $\psi_0$  первого типа:  $[H(A) + H(B^+)]\psi_0 = E\psi_0$ , то поправка первого приближения к волновой функции  $\psi_1$  дается ф-лой

$$\psi_1 = \sum \int a_\lambda (E_{1\lambda} - E)^{-1} \varphi_\lambda d\lambda + \sum \int b_\mu (E_{2\mu} - E)^{-1} \chi_\mu d\mu,$$

где коэфф.  $a_\lambda$  и  $b_\mu$  определяются из систем ур-ний:

$$a_\lambda + \sum \int \omega_{\lambda\mu} b_\mu d\mu = - \int \varphi_\lambda V_1 \psi_0 d\tau; \quad \omega_{\lambda\mu} = \int \varphi_\lambda \chi_\mu d\tau;$$

$$b_\mu + \sum \int \omega_{\mu\lambda} a_\lambda d\lambda = - \int \chi_\mu V_2 \psi_0 d\tau; \quad \omega_{\mu\lambda} = \int \chi_\mu \varphi_\lambda d\tau,$$

Условие существования коэфф.  $a_\lambda$  и  $b_\mu$  сводится к условию линейной независимости функций  $\varphi_\lambda$  и  $\chi_\mu$ .

Т. Р.

**70886. Энергия σ-связи. Охата** (σ結合の結合エネルギー. 大旗淳), 物性論研究, Буссейрон кэнкю, 1956, № 95, 11—26 (япон.; рез. англ.)

Формула для общей энергии ковалентной системы легче всего выводится при пренебрежении интегралами перекрывания между несвязанными орбитами. Эта общая энергия системы может быть разделена на 3 части при применении приближения Маллиkena для молекулярных интегралов. Первая часть является суммой энергий атомных валентных состояний, вторая — суммой энергий взаимодействия между связанными атомами и третья — суммой энергий взаимодействия между несвязанными атомами. Первые две части дают энергии связи. Последняя часть представляет собой небольшую энергию, обусловленную влиянием окружения, и ею можно пренебречь (этот член добавляет 0,32 эВ к энергии связи C—C в алмазе). При сделанных допущениях

можно проверить правило аддитивности энергии связи насыщ. углеводородов и родственных соединений. Используя атомные волновые функции Слейтера, авторы нашли для энергии связи C—C 3,67 эв в хорошем согласии с опытом (3,713 эв в алмазе), несмотря на пренебрежение обменными интегралами между несвязанными орбитами. М. П.

**70887. Исследование локализованных орбит. Уинстон** (Studies on localized orbitals. Winston Hargreave), Phys. Rev., 1954, 94, № 2, 328—336 (англ.)  
Рассматриваются свойства функций Ванье (Wannier G. H., Phys. Rev., 1937, 52, 191) для почти свободных электронов в одномерной решетке. Наряду с точными функциями Ванье  $a^l(q - Q_n) = N^{-1/2} \sum_p u_p^l \cdot$

$\cdot (q) \exp(-ipQ_n/h)$  ( $u_p^l(q)$  — блоховская функция с импульсом  $p$  в  $l$ -й зоне,  $Q_n$  — точка, к которой отнесена функция Ванье,  $N$  — число элементарных ячеек), автор рассматривает функции  $a_+^l$  и  $a_-^l$ :  $a_+^l(q - Q_n) = (NL)^{-1/2} \sum_p \{ \exp[ip(q - Q_n)/h] \pm \exp[-ip(q - Q_n)/h] \}$ .

Функция  $a_+^l$  отличается от соответствующей функции Ванье на величины порядка  $N^{-1/2}$ . Это вызвано тем, что в сумме, определяющей  $a_+^l$ , на границе зоны в качестве  $u_p^l(q)$  используется косинус (вместо синуса).

Функция  $a_-^l$  соответствует функции Ванье, построенной из блоховских функций, если фазы последних при  $p < 0$  приняты равными  $e^{pi}$ ;  $a_-^l$  также отличается от соответствующей функции Ванье на величины порядка  $N^{-1/2}$ . Доказывается ортогональность функций Ванье с разными индексами  $n$  и  $l$ . Установлена связь между функциями Ванье, отнесенными к точкам решетки  $Q_n$ , и между функциями, отнесенными к смещенным точкам  $Q_n + \Delta$ :  $\alpha^\Delta(q - Q_n - \Delta) = \sum_k \{ \sin[\pi(Q_k - Q_n - \Delta)/\alpha] / \pi(Q_k - Q_n - \Delta)/\alpha \} \cdot a(q - Q_k)$  ( $\alpha$  — длина элементарной ячейки). Функции Ванье для решетки с удвоенным периодом выражены через функции Ванье для исходной решетки. Обсуждаются свойства симметрии одномерных волновых функций почти свободных электронов в периодич. решетке. Дано общее теоретико-групповое соотношение между свойствами локальной симметрии функций Ванье и трехмерной группой симметрии кристалла. Указано на возможность рассмотрения электронов в металлах и в возмущенных решетках по методу локализованных орбит. Электронная структура кристалла CdSb объяснена на языке локализованных орбит. Автор предлагает термин «локальная орбита» (site orbital), включающий в себя частные случаи локализованных орбит: функции Ванье и эквивалентные орбиты Леннарда-Джонса (Lennard-Jones J. E., Proc. Roy. Soc., 1949, A198, 1). Т. Р.

**70888. Анализ электронной заселенности с волновыми функциями метода МО ЛКАО. III. Влияние гибридизации на заселенности связей и на грубые заселенности атомных орбит. Малликен** (Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. III. Effects of hybridization on overlap and gross AO populations. Mulliken R. S.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 12, 2338—2342 (англ.)

Исследовано влияние гибридизации атомных орбит на грубые заселенности атомных орбит и на заселенности связей для электронных конфигураций, построенных по методу молекулярных орбит в приближении ЛКАО. Показано, что степень гибридизации атомных  $s$ - и  $p$ -орбит не дает в общем случае правильного представления о  $s$ - и  $p$ -характере молекулярной орбиты: правильное представление о последнем дается значениями грубой  $s$ - и  $p$ -заселенности молекулярной орбиты.

Особо рассматривается случай вынужденной гибридизации (Mulliken R. S., J. Chem. Phys., 1951, 19, 912). Вынужденная гибридизация не дает вклада в грубые заселенности атомных орбит, но вносит значительный отрицательный вклад в заселенности связей, а следовательно — и в энергии связей. Так, из-за вынужденной гибридизации полная заселенность связи в двухатомном молекуле для двух пар электронов, занимающих две связывающие молекулярные орбиты типа  $\sigma$ , построенные из гибридных атомных  $2s$ - и  $2p\sigma$ -орбит, меньше, чем сумма заселенностей связи для двух пар электронов, занимающих молекулярные орбиты, построенные из «чистых» атомных  $2s$ - или  $2p\sigma$ -орбит. Поэтому двойные связи, состоящие из двух  $\sigma$ -связей, могут встречаться лишь очень редко (если они вообще возможны). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 53602. Т. Р.

**70889. Уровни энергии и термодинамические функции для молекул с внутренним вращением. IV. Дополнительные таблицы для молекул с малыми моментами инерции, Ли и Питцер** (Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation. IV. Extended tables for molecules with small moments of inertia. Li James C. M., Pitzer Kenneth S.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 4, 466—474 (англ.)

С целью расширения составленных ранее таблиц для вычисления термодинамич. функций молекул с заторможенным внутренним вращением (Pitzer K. S., Gwinn W. D., J. Chem. Phys., 1942, 10, 428; Pitzer K. S., J. Chem. Phys., 1937, 5, 469; 19 6, 14, 239; Kilpatrick J. E., Pitzer K. S., J. Chem. Phys., 19 9, 17, 1061) на случай молекул с малыми моментами инерции проведено изучение суммы по состояниям двух коаксиальных симметричных волчков. Пусть  $A$  — момент инерции относительно оси, перпендикулярной оси симметрии,  $C$  — момент инерции относительно оси симметрии,  $K$  — квантовое число момента импульса относительно оси симметрии,  $l$  — квантовое число внутреннего вращения,  $p$  — характеристич. параметр (параметр граничных условий),  $E_{l,p}$  ( $K$ ) — уровень энергии внутреннего вращения,  $\delta = h^2/8\pi^2 CkT$ ,  $F_{l,p}(K) = (E_{l,p}(K) - E_{0,0})/kT$ . Полная вращательная сумма по состояниям после отделения части, соответствующей вращению относительно оси, перпендикулярной оси симметрии, принимает вид (срав. Halford J. O., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1051)  $Q_T = (8\pi^2 AkT/h^2\sigma) \sum_K \sum_l \exp[-\delta K^2 - F_{l,p}(K)]$ . Разложение в ряд Фурье суммы по состояниям внутреннего вращения  $Q(\rho) \sum_l e^{-F_{l,p}}$   $= \sum_m a_m \cos m\rho$  и интегрирование по  $K$  (для малых  $\delta$ ) позволяет отделить окончательно внешнее вращение от внутреннего и представить  $Q_T$  в виде  $Q_T = (8\pi^2 AkT/h^2\sigma) (\pi/\delta)^{1/2} [a_0 + \text{ряд с коэфф. } a_1, a_2, \dots]$ , где  $a_0 = (1/2\pi) \int_0^{2\pi} Q(\rho) d\rho$  может быть приближенно вычислено по ф-ле  $a_0 = (1/4) [Q(0) + 2Q(\pi/2) + Q(\pi)]$ . Аналогичная ф-ла получается для коэфф.  $a_1$  и  $a_2$ . Для вычисления  $a_0$  приведена таблица собственных значений ур-ния Матве при  $p = \pi/2$ . Допуская, что для реальных молекул можно ограничиться учетом только  $a_0$ , авторы составили таблицы для вычисления термодинамич. функций волчка  $-F/T$ ,  $S$ ,  $H/T$  и  $C$  по  $V_0/RT$  и  $1/Q_{sv}$  и по 40 и  $\tau$ , где  $V_0$  — барьер внутреннего вращения,  $Q_{sv}$  — сумма по состояниям волчка в случае свободного вращения,  $\tau = 32\pi^2 IkT/n^2 h^2$  и  $40 = \tau V_0/RT$ . Предполагается, что эти таблицы, составленные для молекул, состоящих из двух коаксиальных волчков, могут быть применены для вычисления термодинамич. функций молекул с волчками, имеющими малые моменты



инерции. В дополнение приведена таблица для вычисления коэфф.  $a_0, a_1, a_1', a_2, a_2'$  и  $a_2''$  по значениям 40 и т.

И. Г.

**70890. Улучшенный колебательный потенциал для двухатомных молекул.** Беккел (Improved vibrational potential for diatomic molecules. Beckel Charles Le Roy, J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 553—558 (англ.))

Невозмущенным потенциалом  $V_0$  является функция Пешль—Теллера (Poeschl G., Teller E., Z. Physik, 1933, 83, 143). К нему добавляется потенциал возмущения  $S = T \text{ th}^{2\alpha} \alpha (r - r_0)$ , служащий для улучшения потенциальной функции при больших  $r$  ( $T$  и  $\alpha$  — новые параметры,  $\alpha > 0$ ). Параметры  $\alpha$  и  $\nu$  — те же, что в функции  $V_0$ .  $T$  — изменение предела диссоциации, обусловленное возмущением. Введение  $S$  вызывается тем, что использование только  $V_0$  приводит к завышенным значениям энергий диссоциации  $D_0$ . Параметры  $\alpha$  и  $T$  определяются из условия минимума квадратичных отклонений эмпирич. первых разностей колебательной энергии от вычисленных на основе  $V_0$ . Метод расчета применен к электронным состояниям  $1s^1\Sigma^+_g$ ,  $3p^2\Sigma^+_g$  и  $T_2$ ,  $3p^2\Pi^+_g$ ,  $D_2$  и  $2s^2\Sigma^+_g$ ,  $T_2$ . Вычисленные значения  $\Delta E_{v+1/2}$ ,  $T$ ,  $D_0$  табулированы и сопоставлены с эксперим. данными. Улучшенный потенциал хорошо совпадает с истинным при больших  $r$ . Все вычисленные значения  $D_0$  ниже опытных.

М. К.

**70891. Квантовомеханическое изучение индуктивного эффекта.** Кейхил, Мюллер (Quantum-mechanical study of the inductive effect. Cahill Joseph M., Mueller Charles R., J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 513—517 (англ.))

Для изучения индуктивного эффекта, обусловленного группой  $C=O$ , в ацетальдегиде вычисляются смещения электронного облака у связей в системе  $C'-C=O$  по сравнению с изолированными связями  $C'-C$  и  $C=O$  ( $C'$  означает тетраэдрич.,  $C$  — тригональногбридизованный атомы углерода). Расчеты проводятся в рамках метода полулокализованных МО (Mueller C. R., Eyring H., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1495). В качестве атомных орбит взяты функции слейтеровского типа. Для каждой  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи используется 2-электронный гамильтониан, включающий также члены кулоновского отталкивания между электронами данной связи и электронами, не участвующими в ней. Коэфф. при атомных орбитах и полулокализованных МО определяются вариационным методом при использовании выражения для энергии, соответствующего векторной модели Дирака (РЖХим, 1956, 38647). Численные значения необходимых интегралов (часть которых оценивается полумпирически) приведены в математич. приложении. Взаимодействие  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов изолированной связи  $C=O$  учитывается путем введения в гамильтониан для  $\sigma$ -электронов члена, который отражает изменение кулоновского потенциала вследствие образования  $\pi$ -связи. В свою очередь, образование  $\sigma$ -связи вызывает смещение  $\pi$ -электронного заряда. Расчеты продолжаются до получения самосогласованных полулокализованных  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбит. Найденные значения дипольных моментов  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей  $C=O$  составляют  $\mu_\sigma = 1,32D$  ( $C-O^+$ ) и  $\mu_\pi = 5,00D$  ( $C^+-O^-$ ). Аналогичное рассмотрение для изолированной связи  $C-C'$  дает  $\mu_{C-C'} = 0,14D$  ( $C^+-C'$  тетраг. тригон.). Для учета влияния третьего атома в ацетальдегидной группе, освобожденной от атомов H,  $CC=O$  также используется метод возмущений. Предполагается, что добавляемый к двухцентровому гамильтониану оператор возмущения представляет собой сумму двух членов: а) потенциал, обусловленный неполным экранированием заряда вводи-

мого ядра (эффект «поля»); б) возмущение, обусловленное взаимодействием связей  $C'-C$  и  $C=O$  (эффект «связи»). Найдено, что индуктивный эффект довольно велик. Он определяется главным образом деформацией орбит вследствие влияния поля атома кислорода на связь  $C-C'$ . Ниже приводятся самосогласованные полулокализованные МО, вычисленные с учетом интегралов между несоседними ядрами и трехцентровых интегралов. В скобках приведены соответствующие невозмущенные орбиты:  $Y_C' = Y_C + 2,910 Y_O$  ( $Y_C = Y_C + 2,850 Y_O$ );  $Y_O' = Y_O - 0,008 Y_C$  ( $Y_O = Y_O - 0,005 Y_C$ );  $T_1' = T_1 - 0,132 Z_O$  ( $T_1 = T_1 - 0,074 Z_O$ );  $Z_O' = Z_O + 9,115 T_1$  ( $Z_O = Z_O + 6,023 T_1$ );  $Te_1' = te_1 + 1,220 tr_1$  ( $Te_1 = te_1 + 1,096 tr_1$ ). Изменения дипольных моментов связей при переходе от  $C=O$  к  $C'-C=O$  незначительны. Вычисленные суммарные дипольные моменты (с включением атомных диполей)  $\mu_{CO} 1,55 D$ ;  $\mu_{CCO} 1,86 D$  ниже эксперим.;  $\mu_{CH_2O} 2,27 D$ ;  $\mu_{CH_3CHO} 2,72 D$ .

М. А.

**70892. Расчеты молекулы. I. Расчет основного состояния  $H_2O$  по методу самосогласованных молекулярных орбит в приближении ЛКАО.** Эллисон, Шалл. II. Методы приближенного вычисления молекулярных интегралов. Эллисон (Molecular calculations. I. LCAO MO self-consistent field treatment of the ground state of  $H_2O$ . Ellison Frank O., Shull Harrison. II. Methods of approximation of molecular integrals. Ellison Frank O., J. Chem. Phys., 1955, 23, № 12, 2348—2357; 2358—2365 (англ.))

I. По методу самосогласованных МО в приближении ЛКАО (Roothaan C. C. J., Revs. Mod. Phys., 1951, 23, 69) произведен расчет основного электронного состояния молекулы  $H_2O$ . Учтены все 10 электронов. Расчет произведен для 6 значений угла между связями  $O-H$ , лежащих в пределах  $90^\circ-180^\circ$ , для фиксированной (опытной) длины связи  $O-H R = 0,9581 \text{ \AA}$ . Самосогласованные МО найдены в виде линейных комбинаций 7 слейтеровских атомных орбит: 1s-орбит атомов H и атома O, 2s-орбиты и трех 2p-орбит атома O. Наряду с этим, расчет произведен в 8-электронном приближении, в предположении, что 1s-оболочка атома O остается в молекуле невозмущенной. Учтены все интегралы энергии. Вычисленный дипольный момент равен  $1,51 D$  (в 10-электронном приближении),  $1,21 D$  (в 8-электронном приближении); опыт:  $1,84 D$ . Вычисленные энергии ионизации самосогласованных МО хорошо согласуются с экспериментом. Ошибка в вычисленной полной электронной энергии составляет  $\sim 0,75\%$ . Эта энергия изменяется только на  $0,13\%$  при изменении угла между связями  $O-H$  от  $90^\circ$  до  $180^\circ$ . В связи с этим, расчет приводит к неправильному равновесному значению валентного угла (несколько больше  $120^\circ$ ). Возможные причины неправильной угловой зависимости энергии: пренебрежение взаимодействием конфигураций; неточность самого приближения ЛКАО, в частности выбора исходных атомных орбит; использование фиксированного (эксперим.) расстояния  $O-H$  вместо того, чтобы определить это расстояние из минимума вычисленного значения энергии; накопление ошибок в приближенных расчетах трехцентровых интегралов энергии. Рассматривается влияние взаимодействия конфигураций и исследуются некоторые характеристики первого возбужденного электронного состояния. Вычисленная электронная структура основного состояния  $H_2O$  представлена также в обозначениях метода эквивалентных орбит. Табулированы значения одно- и двухцентровых интегралов, использованные в расчетах. Наиболее важные трехцентровые интегралы ( $O:hh'$ ), ( $h'h'' : s's'$ ) и ( $h'h'' : z'z''$ ) вычислены точно, остальные — приближенными методами.



II. Описываются способы приближенного вычисления трехцентровых интегралов, встречающихся в расчете энергии молекулы  $H_2O$  по методу самосогласованных МО (см. пред. реф.). Вычисления проведены для различных значений угла между связями при фиксированной (равновесной) длине связи  $O-H$ . Для вычисления ряда трехцентровых гибридных интегралов, обменных интегралов и одного интеграла ядерного притяжения ( $H^+ : oh^+$ ) использовано приближение точечных зарядов. Остальные интегралы ядерного притяжения вычислены по методу, в котором истинное распределение электронного заряда заменяется равномерным распределением по поверхности сферы. По этому же методу вычислен ряд интегралов электронного отталкивания. Для вычисления трехцентровых интегралов, содержащих распределение заряда вида  $1s_a n s_b$ , где эффективные заряды  $\mu$  удовлетворяют условию  $\mu(n s_b) \gg \mu(1s_a)$ , предложен видоизмененный метод Скляра (Sklar A. L., J. Chem. Phys., 1939, 7, 590). Метод основан на приближенном представлении электронного распределения  $1s_a n s_b \approx S(1s_a, n s_b) 1s'_b n s'_b / S(1s'_a, n s'_b)$ , где  $\mu(1s'_a) = \mu(n s'_b) = 1/2\mu(n s_b)$ . По этому методу вычислены интегралы ( $ho : oo$ ); ( $ho : ss$ ); ( $O : ho$ ); ( $H : ho$ ). Предложено уточнение метода Малликена (Mulliken R. S., J. chim. phys., 1949, 46, 500—521) для приближенного вычисления несимметрических обменных интегралов. По уточненному методу вычислены интегралы ( $h'o : h's$ ), ( $h''s : h'z$ ), ( $h's : h'y$ ) и ( $h'z : h'y$ ). Подчеркивается, что для избежания серьезных ошибок при вычислении разных интегралов следует использовать разные приближенные методы. Метод точечных зарядов применим к очень ограниченному классу интегралов ядерного притяжения. К 2-электронным интегралам он применим тогда, когда перекрывание распределений зарядов мало и когда точкой аппроксимируется только одно распределение заряда. Метод равномерно заряженных сфер следует считать высшим приближением по сравнению с методом точечных зарядов. Методы Малликена и Скляра (в существующем виде) применимы только к случаям симметрии распределения заряда. Из двух приближенных значений, даваемых этими методами для одного и того же интеграла, более точным является меньшее.

Т. Р.

**70893.**  $\pi$ -Электронная структура молекулы HCN. Игучи (K-Electronic structure of the HCN molecule. Iguchi Kaoru, J. Chem. Phys., 1955, 23, № 11 1983—1988 (англ.))

Производится расчет  $\pi$ -электронной структуры молекулы HCN по методам МО и Гейтлера — Лондона. Рассматривается движение четырех  $\pi$ -электронов в потенциальном поле, создаваемом ядрами (заряды последних уменьшены на две единицы:  $1s$ -электроны «вдавлены» в ядра) и  $\sigma$ -электронами. Используются атомные орбиты Слейтера с эффективными зарядами  $Z_C = 3,18$  и  $Z_N = 3,85$ . Межядерное расстояние фиксировано:  $R = 1,15 \text{ \AA}$ . Обмен  $\pi-\sigma$  не учтен. Метод МО. Из четырех МО  $\Phi_C^+ \pm \Phi_N^+$ ;  $\Phi_C^+ \pm \Phi_N^-$  — комплексные  $2\pi$ -орбиты атомов С и N, верхние индексы соответствуют множителям  $e^{+i\varphi}$  и  $e^{-i\varphi}$ , построено 36 конфигураций. Затем учтено взаимодействие конфигураций. Расчет упрощен по методу Мoffsита (Moffitt W., Proc. Roy. Soc., 1951, A210, 223): диагональные матричные элементы атомных гамильтонианов, вычисленные с атомными функциями Слейтера, приравнены потенциалам ионизации соответствующих валентных состояний:  $11,17 \text{ эВ}$  (С) и  $13,81 \text{ эВ}$  (N). Результаты учета взаимодействия конфигураций (последовательно указаны: симметрия электронного состояния; энергия по отношению к основному состоянию, в эВ; число взаимодействующих конфигураций; понижение энергии в резуль-

тате учета взаимодействия конфигураций):  $1\Sigma^+$ , 0,00, 7, 3,44;  $3\Sigma^+$ , 3,53, 3, 3,72;  $1\Sigma^-$ , 5,60, 3, 4,35;  $3\Sigma^-$ , 4, 0,89. Аналогичные расчеты выполнены по методу Гейтлера — Лондона. Волновые функции электронных состояний, построенных с учетом взаимодействия конфигураций, представлены также в виде линейных комбинаций отдельных волновых функций, построенных по методу Гейтлера — Лондона

Т. Р.

**70894.** Исследование кумарина по методу молекулярных диаграмм. Самюэль (Étude de la coumarine selon la méthode des diagrammes moléculaires. Samuel I. S. a. c., C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 26, 2534—2536 (франц.))

По методу МО произведен расчет  $\pi$ -электронных зарядов атомов и порядков  $\pi$ -связей в молекуле кумарина. Заряды атомов равны 1 (атом О в цикле) 1,7640 (атом С группы С = О, далее нумерация как в нафталине); 2 0,7952; 3 1,0895; 4 0,8606; 9 1,0205; 10 0,9988; 8 1,0321; 7 1,0083; 6 1,0460; 5 0,9886; 11 (атом О в С = О) 1,3970. Порядки связей: 2—3 0,5656; 3—4 0,7942; 4—9 0,5102; 9—10 0,5609; 8—10 0,6162; 7—8 0,7105; 6—7 0,6663; 5—6 0,7232; 5—9 0,5698. С точки зрения полученных результатов объясняются нитрование и окисление персульфатами (идущее в положение 6), гидрирование по связи 3—4, раскрытие цикла под действием NaOH по связи 1—2.

Т. Р.

**70895.** Нижнее триплетное состояние антрацена. Падхье, Мак-Глинн, Каша (Lowest triplet state of anthracene. Pandhaye Madhu R., McGlynn Sean P., Kasha Michael, J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 588—594 (англ.))

Исследованы электронные переходы между нижним триплетным и основным состоянием в антрацене (I) и некоторых его хлорпроизводных. Приведены микрофотограммы спектров и положения полос фосфоресценции антраценов в твердом р-ре в эфир-изопентан-спиртовой смеси (5 : 5 : 2) при 77°K. 0,0-полосы в спектрах фосфоресценции антраценов имеют следующие частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ): I 14 927, 1-хлор-I 14 732, 1,5-дихлор-I 14 568, 1,4,5,8-тетрахлор-I 14 155, 1,10-дихлор-I 14 128 и 1,5,10-трихлор-I 13 800  $\text{см}^{-1}$ . Работа подтверждает наличие у I, как было ранее установлено (Lewis G. N., Kasha M., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 2100), триплетного уровня на высоте  $\sim 15 000 \text{ см}^{-1}$  и опровергает предположение (Reid C., J. Chem. Phys., 1952, 20, 1212, 1214) о том, что фосфоресцентный уровень I расположен у  $\sim 19 000 \text{ см}^{-1}$ . Анализ колебательной структуры спектра фосфоресценции I приводит авторов к выводу, что триплет-синглетный ( $T \rightarrow S$ )-переход в I разрешен по соображениям симметрии, относится к типу  $u \rightarrow g$  и момент перехода направлен вдоль короткой оси молекулы. Нижний триплетный уровень I отождествляется с  $3B_2$ , (симметрия  $D_{2h}$ ).

Обнаружено поглощение р-ра I, 9,10-дихлор-I и 9,10-дигром-I в  $\text{CS}_2$  при 20°, соответствующее синглет-триплетному ( $T \leftarrow S$ )-переходу. Указано положение 0,0-полос в  $T \leftarrow S$ -поглощении этих соединений: I 14 850, 9,10-дихлор-I 14 150 и 9,10-дигром-I 14 060  $\text{см}^{-1}$ . Средние времена жизни нижних триплетных состояний указанных трех соединений, подсчитанные из площади  $T \leftarrow S$  полосы поглощения, равны соответственно 0,03, 0,06 и 0,03 сек.

В. Е.

**70896.** О поведении бис-циклопентадиенильных и биинденильных комплексов металлов в отношении ортопара-конверсии водорода. Возражение против статьи Шваба и Фойтлендера «Исследования ортопара-конверсии в растворе». Рух (Zum Verhalten der Dicyclopentadienyl- und Diindenylmetallkomplexe gegenüber der Para-wasserstoffumwandlung. Zugleich Erwiderung auf der Artikel von G.-M. Schwab und J. Voigtlander «Studien zur Para-wasserstoffumwandlung in Lösung». Ruch Ernst, Z. phys. Chem. (DFR), 1956, 6, № 5—6, 356—370 (нем.))

Автор рассматривает бисциклопентадиенильные соединения металлов (I) как ковалентные комплексы с донорно-акцепторными (ДА) связями между шестью парами  $\pi$ -электронов двух анионов  $C_5H_5^-$  и свободными  $d^2sp^3$ -орбитами центрального иона (ШИ); работа содержит также возражения автора против опубликованной ранее (РЖХим, 1956, 46003) критики этой концепции. Для устранения расхождения между симметрией колец с осью  $C_5$  и  $d^2sp^3$ -орбит ШИ автор предполагает, что орбиты ШИ гибридизуются так, чтобы осуществлялась симметрия тригональной антипризмы  $d^2sp^3$  или  $d^2(s, d_{z^2})sp^3$ , а  $\pi$ -орбиты каждого кольца также дают

три эквивалентные орбиты с тригональным расположением. Автор полагает, что образование ДА-связей за счет  $\pi$ -электронов колец в направлении, перпендикулярном плоскости колец, не вызывает значительного уменьшения электронной плотности (ЭП) между атомами С, а происходит за счет уменьшения  $\Sigma P$  во внешнем пространстве. Вычисленные значения интегралов перекрывания равны:  $S_{\sigma g} = \int 4s_{\sigma g} \pi_{\sigma g} d\tau = 0,26$ ;  $S_{\sigma u} = \int 4p_{\sigma u} \pi_{\sigma u} d\tau = -0,19$ ;  $S_{\pi u} = \int 4p_{\pi u} \pi_{\pi u} d\tau = 0,34$ ;  $S_{\pi g} = \int 3d_{\pi g} \pi_{\pi g} d\tau = 0,21$ ;  $S_{\sigma g} \int 3d_{\sigma g} \pi_{\sigma g} d\tau = 0,03$ , т. е. большинство интегралов

близко к  $S$  для  $\pi$ -связи  $CC$  (0,25). В отношении выполнения правила электронейтральности Паулинга автор указывает, что в  $C_5H_5^-$   $\pi$ -электроны расположены по обе стороны кольца, и перенос заряда при образовании связи составляет  $1/2$  на пару электронов, так что ШИ  $M^{2+}$  формально переходит в  $M^+$ , и заряд еще уменьшен, поскольку оси  $\pi$ -электронов расположены перпендикулярно плоскости колец и, кроме того, возможно образование связей типа двойных с  $\delta$ -орбитами колец. Самыми низкими незанятыми орбитами I являются  $\delta_g$ -орбиты, возникающие из  $(4d)$   $\delta_g$ -орбит ЦА и  $(\pi)$   $\delta_g$ -орбит колец; тогда I должны находиться в следующих состояниях:  $(C_5H_5)_2Ti^{2+} 1^2\Sigma_g, (C_5H_5)_2Ti^{2+} 2^2\Sigma_g, (C_5H_5)_2Ti^{2+} 3^2\Sigma_g, (C_5H_5)_2V^{4+} 1^2\Sigma_g, (C_5H_5)_2V^{4+} 2^2\Sigma_g, (C_5H_5)_2V^{4+} 3^2\Sigma_g, (C_5H_5)_2Mn^{2+} 2^2\Sigma_g, (C_5H_5)_2Fe^{2+} 1^2\Sigma_g, (C_5H_5)_2Fe^{2+} 2^2\Sigma_g, (C_5H_5)_2Co^{(II)} 1^2\Sigma_g, (C_5H_5)_2Ni^{(III)} 3^2\Sigma_g$ . Эти выводы согласуются с данными по орто-пара-конверсии (см. ссылку выше) за исключением II и III в р-ре. В случае II автор предполагает наличие значительного дублетного расщепления, причем основным состоянием является  $2^2\Delta_{g/2}$  с  $\mu = |\Delta + 2\Sigma|_{\mu B} = 3\mu_B$ . Для III автор предполагает состояние бирадикала  $\delta_{g/2} \times \delta_{g/2}$ . При  $a \cdot 10^3$  10,55 для II и 20,2 для III (см. ссылку выше),  $\mu^2$  равно соответственно  $(3,4\mu_B)^2$  и  $(2,3,4\mu_B)^2$ . По мнению автора, это подтверждает независимое действие при орто-пара-конверсии двух неспаренных электронов Ni. В случае бисинденильных соединений (IV) автор считает, что из-за большого размера молекул орбиты, занятые одним электроном, являются чистыми орбитами ЦА, так что у IV не должно быть расщепления в данных магнитных измерений и орто-пара-конверсии. В случае  $(C_5H_5)_2Ni$  предполагается наличие равновесия синглетной и триплетной форм.

М. Д. 70897. Замечание к предыдущей работе Руха. Фойтлендер (Bemerkung zu vorstehender Abhandlung von E. Ruch. Voigtlander Jürgens), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, 6, № 5-6, 371-375 (нем.)

Автор указывает, что орбиты с симметрией тригональной антипризмы могут быть получены только при гибридизации  $d^3p^3$ , но не  $d^2sp^3$ , а гибридизация  $d^2sp^3$  требует наличия  $d_{xy}$ -орбит, а не  $d_{xz}$ , которые использует Рух (см. пред. реф.). Образование донорно-акцепторных связей, как показывает метод МО, приводит к уменьшению электронной плотности между атомами С, так что предположение Руха противоречит ароматич. свой-

ствам ферроцена и его аналогов. Автор считает, что взаимодействие  $A_{1g}$ -орбит колец и  $4s$ -орбит центрального атома (ЦА) возможно, а между  $A_{1u}$  (или  $E_{1u}$ )-орбитами колец и соответствующими  $4p$ -орбитами ЦА — маловероятно из-за большой разницы в энергиях. Если принять, что при образовании донорно-акцепторных связей происходит перенос только  $1/2$  электрона, то ковалентный комплекс с конфигурацией  $Kr$  вообще не возникает, так как большая часть из  $d^2sp^3$ -орбит остается незанятой. Если правильны представления Руха об орто-пара-конверсии, то в случае инденильных соединений способность вызывать превращения должна быть меньше из-за экранирующего влияния сензольных колец, чего на опыте не наблюдается. Автор считает более правильным представление об образовании двух ковалентных связей  $C_5H_5-M-C_5H_5$ . М. Д. 70898.

Масс-спектрометрическое изучение свободных радикалов. VIII. Потенциалы ионизации пара-, орто- и мета-ксилильных радикалов. Фармер, Лоссинг, Марсден, Мак-Дауэлл. IX. Ионизационные потенциалы радикалов  $CF_3$  и  $CCl_3$  и энергии диссоциации некоторых производных. Фармер, Гендерсон, Лоссинг, Марсден (Free radicals by mass spectrometry. VIII. The ionization potentials of para-, ortho-, and meta-xylyl radicals. Farmer J. B., Lossing, F. P., Marsden D. G. H., McDowell. IX. Ionization potentials of  $CF_3$  and  $CCl_3$  radicals and bond dissociation energies in some derivatives. Farmer J. B., Henderson I. H. S., Lossing F. P., Marsden D. G. H.), J. Chem. Phys., 1956, № 1, 52-55; 24, № 2, 348-352 (англ.)

VIII. Для получения свободных ксиллильных радикалов (I) в кварцевом реакторе проводилось термич. разложение соответствующих йодидов. Йодиды полностью разлагаются при  $825^\circ$  с образованием I, что обнаруживается по увеличению интенсивности линии 105 (при низкой энергии электронов). Выше  $825^\circ$  начинается разложение  $n$ - и  $o$ -I с образованием  $n$ - и  $o$ -хинонодиметана;  $m$ -I заметно разлагается лишь выше  $1050^\circ$ . Потенциалы ионизации  $n$ - $o$ - и  $m$ -I составляют соответственно  $7,46 \pm 0,03$ ;  $7,61 \pm 0,05$  и  $7,65 \pm 0,03$  эв. Полученные результаты рассмотрены с учетом возможности стабилизации I за счет сопряжения и сверхсопряжения. Л. Г.

IX. Радикалы  $CCl_3$  и  $CF_3$  получались в реакторе термич. разложения хлорпикрина ( $CCl_3NO_2 \rightarrow CCl_3 + NO_2$ ) и гексафторазометана ( $CF_3NCF_3$ ) при  $680^\circ$  (для  $CCl_3$ ) и  $1000^\circ$  (для  $CF_3$ ). Потенциалы ионизации радикалов (I) измерялись методом «экстраполяции разностей» ионизационных напряжений для  $CF_3^+$  и  $Kr^+$ ,  $CCl_3^+$  и  $C_2H_5^+$ . Найдено  $I(CF_3) = 10,10 \pm 0,5$  эв,  $I(CCl_3) = 8,78 \pm 0,05$  эв. Энергии диссоциации вычислялись по потенциалу появления ( $A(R^+)$ ) и  $I(R)$  без учета начальной кинетич. энергии. При использовании найденных значений  $A(CCl_3^+)$   $11,75 \pm 0,1$  эв (из  $CCl_4$ ),  $10,90 \pm 0,1$  (из  $CCl_3Br$ ) и  $A(CF_3^+)$   $14,53 \pm 0,05$  эв (из  $CF_3H$ ),  $13,06 \pm 0,05$  эв (из  $CF_3Cl$ ) и  $12,1$  эв (из  $CF_3Br$ ), а также найденных ранее  $A(CCl_3^+)$   $13,8 \pm 0,2$  эв (из  $CCl_3F$ ),  $A(CF_3^+)$   $15,44 \pm 0,05$  эв (из  $CF_4$ ) и  $A(J^+)$   $12,9 \pm 0,15$  эв (из  $CF_3J$ ) и  $I(CCl_3)$ ,  $I(CF_3)$ ,  $I(J)$   $10,44$  эв оценены энергии диссоциации (ккал/моль):  $D(CCl_3 - F) = 118 \pm 6$ ,  $D(CCl_3 - Cl) = 68,3 \pm 3$ ,  $D(CCl_3 - Br) = 48,9 \pm 3$ ,  $D(CF_3 - H) = 102 \pm 2$ ,  $D(CF_3 - F) = 123 \pm 2$  и  $D(CF_3 - J) = 57 \pm 4$ . Теплоты образования радикалов  $CF_3$  и  $CCl_3$  равны  $-117 \pm 2$  ккал/моль и  $+13,4 \pm 3$  ккал/моль соответственно. Из этих данных и других теплот образования определены следующие энергии диссоциации (ккал/моль):  $D(CCl_3 - H) = 88,9 \pm 3$ ,  $D(CF_3 - Cl) = 83 \pm 3$ ,  $D(CCl_3 - F) = 102 \pm 7$ . Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 60730. Е. Ф.

**70899. Инфракрасные спектры и структура окиси графита.** Хаджи, Новак (Infrared spectra and structure of graphite oxide. Hadzi D., Novak A.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1955, 2, № 2, 48 (англ.)

Для выяснения структуры окиси графита исследованы ИК-спектры поглощения окиси графита в виде пленок и порошков в парафиновом масле и в гексахлорбутадие-не. Окисление графита производилось смесью дымящей  $\text{HNO}_3$  и  $\text{KClO}_3$ . В спектре наблюдался ряд широких полос с максимумами у 3300, 1720, 1620, 1365, 1070 и 980  $\text{см}^{-1}$ . Полоса 1720  $\text{см}^{-1}$  отнесена к колебаниям карбоксильных групп, которые, вероятно, расположены по периферии углеродных слоев; при метилировании диазометаном происходит сдвиг частоты до 1740  $\text{см}^{-1}$ . Полоса поглощения 1070  $\text{см}^{-1}$ , очевидно, связана с вал. кол. некарбоксильных групп  $\text{C}-\text{O}$ , так как при метилировании она сдвигается к 1110  $\text{см}^{-1}$ , как в метиловых эфирах. Эта полоса свидетельствует о существовании ковалентных связей  $\text{C}-\text{O}$  в окиси графита. Полоса поглощения 980  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена как к колебаниям эпокси-, так и пероксигрупп. Широкая полоса поглощения у 3300  $\text{см}^{-1}$  с максимумами у 3520, 3350 и 3200  $\text{см}^{-1}$  и изменения в спектре при вымачивании в тяжелой воде указывают на присутствие различных гидроксильных групп, протоны которых имеют малую подвижность. Полосы 1365  $\text{см}^{-1}$  отнесены к деф. кол. ОН. При промывании окиси графита метиловым спиртом, диоксаном и уксусной к-той появляются полосы поглощения характеристич. групп этих в-в. Е. П.

**70900. Перекись водорода и ее аналоги.** VI. Инфракрасные спектры  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{D}_2\text{O}_2$  и  $\text{HDO}_2$ . Бейн, Жигер (Hydrogen peroxide and its analogs. VI. Infrared spectra of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{D}_2\text{O}_2$ , and  $\text{HDO}_2$ . Bain O. S., Giguère P. A. I. A.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 3, 527—545 (англ.)

Измерены ИК-спектры  $\text{H}_2\text{O}_2$  (II) твердой и газообразной  $\text{D}_2\text{O}_2$  (II), смеси I, II и  $\text{HDO}_2$  (III) и разб. р-ров I, II, III в  $\text{CCl}_4$ . Приведены частоты и отнесение полос I и II, графики отдельных участков спектров и частоты линий полос с разрешенной тонкой структурой. В парах I в области 440—660  $\text{см}^{-1}$  обнаружено поглощение с хорошо разрешенной тонкой структурой. Оно приписано крутильному колебанию групп  $\text{O}-\text{H}$ , расщепленному вследствие наличия двух минимумов у потенциальной кривой. Высота потенциального барьера, по грубой оценке, равна 6 ккал/моль. В спектрах паров, в отличие от конденсированных фаз, не наблюдаются полосы  $\nu_2$  (вал. кол.  $\text{O}-\text{O}$ ). Одно этого факта достаточно для исключения возможности структуры  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$ . Разрешена структура полосы  $\sim 2650 \text{ см}^{-1}$  в спектре паров I. Она согласуется только с интерпретацией  $\nu_2 + \nu_6$  с положительным значением ангармоничности. Частоты вал. кол.  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{O}-\text{D}$  в III совпадают с аналогичными частотами в I и II соответственно. Вероятно, что в I (II) частоты симметричного и антисимметричного колебаний также совпадают, и поэтому в спектрах I (II) наблюдается лишь одна полоса в области 3600 (2600)  $\text{см}^{-1}$ . Расчет силовых постоянных и геометрии молекулы опубликован ранее (Giguère P. A., Bain O., J. Phys. Chem., 1952, 56, 340). Авторы уточнили значения геометрич. параметров I:  $r_{\text{O}-\text{O}} = (1,49 \pm 0,01) \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{O}-\text{H}} = (0,97 \pm 0,01) \text{ \AA}$ ;  $\angle \text{OON} = (100 \pm 2)^\circ$ . Сдвиг частоты вал. кол. ОН в р-ре I в  $\text{OONH}_4$ , по сравнению с парами, вдвое меньше соответствующего сдвига для воды. Это свидетельствует о том, что межмолекулярная водородная связь в I слабее, чем в воде. Описаны кюветы, пригодные для изучения спектров нестойких перекисей. Сообщение V см. РЖХим, 1955, 25771. А. И.

**70901. Спектр жидкого диборана в ближней инфракрасной области.** Бичелл, Леви (Near infra-red spectrum of liquid diborane. Beachell Harold G., Levy Eugene J.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 11, 2168—2170 (англ.)

Получен ИК-спектр жидкого диборана в области 4500—10 500  $\text{см}^{-1}$ . Все найденные 43 частоты отнесены к оборотам или составным тонам при симметрии молекулы  $D_{2h}$  и основных частотах, предложенных ранее (Lord R. C., Nielsen E., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1). Возможность такого отнесения подтверждает симметрию молекулы  $D_{2h}$ . Ю. Е.

**70902. Соотношение между структурой органической молекулы и видимыми и ультрафиолетовыми спектрами поглощения.** I. Сопряженные полиены. Хираяма (Relation between structure of organic molecule and visible and ultra-violet absorption spectra. I. Conjugated polyene system. Hirayama Kenzō), J., Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, C4, № 1, 59—69 (англ.) См. РЖХим, 1955, 33821. О. Г.

**70903. Соотношение между структурой органической молекулы и видимыми и ультрафиолетовыми спектрами поглощения.** II. Влияние растворителя на спектры поглощения. Хираяма (Relation between structure of organic molecule and visible and ultra-violet absorption spectra. II. Solvent effect upon absorption spectra. Hirayama Kenzō), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, C4, № 1, 70—76 (англ.)

Сделанный вывод (из эксперим. данных) о влиянии р-рителя на  $\lambda$  подтвержден математически. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 33821. О. Г.

**70904. О сопоставлении полос поглощения с осцилляторами определенного положения в хромофорах и о применении их для определения положения частей молекулы в макромолекулах.** Шейбе (Über die Zuordnung von Absorptionsbanden zu Oszillatoren bestimmter Lage in Chromophoren und ihre Verwendung zur Lagebestimmung von Molekülteilen in Makromolekülen. Scheibe G.), Z. Naturforsch., 1954, 9b, № 2, 85—89 (нем.)

Рассматривается связь анизотропии поглощения органич. в-в в кристаллич. состоянии со строением молекул. Определенным осцилляторам приписываются определенные полосы поглощения. Обсуждаются результаты работ по спектрам акридина и акридиноранжа в поляризованном свете и их связи со спектрами флуоресценции, а также работы по определению ориентации индольных колец триптофана в молекулах вируса табачной мозаики. Исследование поляризации флуоресценции позволяет определять относительную ориентацию осцилляторов. Е. П.

**70905. Поправка на растворитель и ложные максимумы в спектре поглощения.** Бейлисс, Браккенбридж (Solvent correction and spurious maxima in absorption spectra. Bayliss Noel S., Brackenbridge C. J.), Chemistry and Industry, 1955, № 17, 477 (англ.)

В спектрах поглощения обычно сравнивают интенсивность света, прошедшего через чистый р-ритель ( $I_1$ ), с интенсивностью света, прошедшего через р-р  $I_2$ , и получают коэфф. экстинкции («кажущийся»)  $\epsilon'_2$ , определяемый соотношением  $\lg I_1/I_2 = \epsilon'_2 c_2 l$ , где  $c_2$  — молярная конц-ия р-ра,  $l$  — длина поглощающего слоя. В действительности следует учитывать коэфф. экстинкции р-рителя  $\epsilon_1$  и в этом случае истинный коэфф. экстинкции может быть представлен выражением  $\epsilon_2 = \epsilon'_2 + \epsilon_1(c_1^0 - c_1)/c_2$ , где  $c_1^0$  — молярная конц-ия чистого р-рителя,  $c_1$  — молярная конц-ия р-рителя в р-ре,  $c_2$  — молярная конц-ия растворенного в-ва. Вводя молярные объемы  $V_1^0$  и  $V_2^0$  чистого р-рителя и чистого растворенного в-ва и предполагая подчинение законам идеальных р-ров, авторы получают выражение  $\epsilon_2 = \epsilon'_2 + \epsilon_1(V_2^0/V_1^0)$ . Действительные максимумы и минимумы кривой поглощения растворенного в-ва возникают, если  $d\epsilon'_2/dv = 0$ . Однако в области, где нет действительного максимума, может наблюдаться кажущийся максимум, если  $d\epsilon'_2/dV = 0$ .



т. е. если  $de_2/d\nu = de_1/d\nu (V_2^0/V_1^0)$ . Ложные максимумы или минимумы могут возникать в точках, где наклон кривых поглощения растворенного в-ва или р-рителя находится в отношении их молекулярных объемов. Эта поправка может быть значительной, если измеряется относительно слабое поглощение растворенного в-ва у края полосы поглощения р-рителя. Ложный максимум, обусловленный этим эффектом, наблюдается, напр., в спектре нитробензола вблизи полос поглощения таких р-рителей, как бензол и  $CCl_4$ , а также в спектре комплекса галоген-бензол в области 2500 Å. (Ham J. S. и др., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1301). О. Ю.

**70906. Интерпретация колебательного спектра ацетата натрия.** Уилмшерст (Vibrational assignment for sodium acetate. Wilmshurst K. J., J. Chem. Phys., 1955, 23, № 12, 2463 (англ.))

Исследованы ИК-спектры поглощения и спектры комб. расс. ацетата натрия. Для некоторых линий комб. расс. определены также степени деполаризации. Полученные данные интерпретированы на базе приближенной модели иона ацетата  $C_2O_4^{2-}$ , т. е. при пренебрежении силовыми постоянными взаимодействия групп  $CH_3$  и  $CO_3^{2-}$ . Предложен следующий набор основных частот для  $CH_3CO_2^-$  (в  $cm^{-1}$ ): 2941 ( $CH_3$ , вал. кол.  $A_1$ ), 1422 ( $CO_3^{2-}$ , вал. кол.  $A_1$ ), 1341 ( $CH_3$ , деф. кол.,  $A_1$ ), 923 ( $C-C$ , вал. кол.,  $A_1$ ), 651 ( $CO_3^{2-}$ , деф. кол.,  $A_1$ ), 3006 ( $CH_3$ , вал. кол.,  $B_1$ ), 1575 ( $CO_3^{2-}$ , вал. кол.,  $B_1$ ), 1407 ( $CH_3$ , деф. кол.,  $B_1$ ), 1014 ( $CH_3$ , деф. кол.,  $B_1$ ), 463 ( $CO_3^{2-}$ , деф. кол.,  $B_1$ ), 3006 ( $CH_3$ , вал. кол.,  $B_2$ ), 1438 ( $CH_3$ , деф. кол.,  $B_2$ ), 1046 ( $CH_3$ , деф. кол.,  $B_2$ ), 620 ( $CO_3^{2-}$ , деф. кол.,  $B_2$ ). В. А.

**70907. Инфракрасные спектры некоторых дейтерированных силанов.** Мил, Вильсон (Infrared spectra of some deuterated silanes. Meal Janet Hawkins, Wilson M. K. J., J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 385—390 (англ.))

Получены ИК-спектры паров  $SiD_4$  (I),  $SiH_3D_3$  (II),  $SiH_2D_2$  (III) в области 2—16  $\mu$ . Найдены основные частоты ( $cm^{-1}$ ): I 681 ( $\nu_4$ ,  $F_2$ , деф. DSID), 1597 ( $\nu_3$ ,  $F_2$ , вал. Si—D); II 683 ( $\nu_2$ ,  $E$  и  $\nu_{4a}$ ,  $A_1$  деф. DSID), 851 ( $\nu_{4b}$ ,  $E$ ), 1573 ( $\nu_1$ ,  $A_1$ , вал. Si—D), 1598 ( $\nu_{3b}$ ,  $E$ , то же), 2182 ( $\nu_{3a}$ ,  $A_1$ , вал. Si—H); III 682,5 ( $\nu_{4a}$ ,  $A_1$ , деф. DSID) 743 ( $\nu_{4b}$ ,  $B_2$ ), 862 ( $\nu_{1c}$ ,  $B_1$ ), 944 ( $\nu_{2a}$ ,  $A_1$ , деф. HSiH), 1587 ( $\nu_1$ ,  $A_1$  вал. Si—D) 1601 ( $\nu_{3c}$ ,  $B_1$ , то же), 2183 ( $\nu_{3b}$ ,  $B_2$ , вал. Si—H), 2189 ( $\nu_{3a}$ ,  $A_1$ , то же). Кроме этого, на основании расчета и правила сумм и произведений предполагаются следующие основные частоты: I 1545 ( $\nu_1$ ,  $A_1$ ), 689 ( $\nu_2$ ,  $E$ ), III 844 ( $\nu_{2b}$ ,  $A_2$ ). Анализ тонкой структуры полосы 1597  $cm^{-1}$  в I позволил рассчитать постоянную кориолисова взаимодействия, оказавшуюся равной  $0,10 \pm 0,02$ . Аналогично вычислена постоянная для частоты 683  $cm^{-1}$  в II 0,76. Совокупность частот I—III хорошо подчиняется правилам сумм и произведений. Ю. Е.

**70908. Колебательные спектры дифенила и декадейтеродифенила.** Ландсберг Г. С., Шатенштейн А. И., Перегудов Г. В., Израилевич Е. А., Новиков Л. А., Оптика и спектроскопия. 1956, 1, № 1, 34—40

См. РЖХим, 1955, 33834. А. 3.

**70909. Вращательный спектр и постоянные инерции муравьиной кислоты.** Вертхеймер (Etude du spectre de rotation et des constantes d'inertie de la molécule d'acide formique. Wertheimer Raymond, C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 12, 1591—1593 (франц.))

Посредством ранее описанной методики (РЖХим, 1956,

46050) измерено 23 линии вращательного спектра молекулы муравьиной к-ты в диапазоне 43—116  $cm^{-1}$ . При идентификации линий учитывалась небольшая асимметрия молекулы (параметр асимметрии  $b = (C-B)/(2A-B-C) \sim 10^{-3}$ ) и центробежное возмущение вводилось по формуле  $\nu = \nu_0 - 2D_{JK}(J+1)K^2 - 4D_J(J+1)^3$ , где  $\nu_0 = (B+C)(J+1) + [(B-C)/2]u(b)$ . Найдено  $B = 12054,99 \pm \pm 0,1$   $Mc$ ;  $C = 10416,19 \pm \pm 0,1$   $Mc$ ;  $b = -1,236 \cdot 10^{-3} \pm \pm 1 \cdot 10^{-5}$ ;  $D_J = 9,68 \cdot 10^{-8}$   $Mc$ ;  $D_{JK} = -8,77 \cdot 10^{-2}$   $Mc$ .

Т. Б.

**70910. Теоретический анализ магнитной сверхтонкой структуры микроволнового спектра молекул типа  $C_{2v}$ .** Окава (A theoretical analysis of the magnetic hyperfine structure of the microwave spectrum of  $C_{2v}$  molecules. Окава Акيرا, J. Phys. Soc., Japan, 1956, 11, № 3, 249—258 (англ.))

Рассмотрена магнитная сверхтонкая структура вращательного спектра, обусловленная взаимодействием спинов ядер с вращательным магнитным моментом для молекул типа  $C_{2v}$ , содержащих 2 эквивалентных ядра со спином  $I_1 = I_2 = 1/2$  вне оси молекулы, одно ядро с произвольным спином  $I_0$  и одно с нулевым спином на оси молекулы. Расчет произведен для молекул в электронном состоянии  $^1A$  и основном колебательном состоянии. Гамильтониан молекулы типа вытянутого асимметричного волчка в электронном состоянии  $^1A$  строится на основе приближения Паули (Van Vleck J. H., Rev. Mod. Phys., 1951, 23, 213; РЖХим, 1955, 31046). Волновая функция молекулы представляется в виде произведения вращательной волновой функции асимметричного волчка и спиновых функций ядер, причем предполагается следующая схема связи моментов в молекуле:  $I_0 + J = F_1$ ;  $I_1 + I_2 = I$ ;  $I + F_1 = F$ , осуществляющаяся, если квадрупольное взаимодействие ядра на оси с молекулярным вращением сильнее магнитных взаимодействий в молекуле. При расчете возмущения использован метод Ван-Флека. В качестве гамильтониана первого порядка рассматриваются члены, диагональные по электронному квантовому числу. Вклад в гамильтониан второго порядка дают члены, недиагональные по электронным орбитальным квантовым числам или по электронным спиновым квантовым числам. Последние, однако, не учитываются, так как предполагается, что полный спин всех электронов равен 0. Найдено, что энергия уровней может быть представлена в виде  $E = W_0 + W_1 + f = W_0 + W_1 + (-1)^J |f|$ , где  $W_0$  — вращательная энергия молекулы с включением взаимодействия  $(I_0 \cdot J)$ ,  $W_1$  учитывает взаимодействие  $(F_1 \cdot J)$ ,  $f$  соответствует недиагональным состояниям  $K_+ + K_-$ , а  $\gamma$  может быть равна 0 или 1 в зависимости от вращательного состояния, так что вращательная волновая функция имеет вид  $\psi_{\text{вр}} = \psi_{MJ} [e^{iK-1\gamma} + (-1)^J e^{-iK-1\gamma}]$ . В случае перехода  $\Delta J = 0$ ,  $\Delta K_{+1} = -1$ ,  $K_{-1}$  — нечетное, линия должна иметь триплетный характер. Т. Б.

**70911. Спектры  $I$ -удвоения HCN и DCN в сверхвысоко-частотном диапазоне.** Мияхара, Хиракава, Симода (I-Type doubling spectra of HCN and DCN in the SHF region. Miyahara Akira, Hirakawa Hiromasa, Shimoda Koichi, J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 3, 335 (англ.))

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 2600—7900  $Mc$  измерены частоты переходов между уровнями  $I$ -дублетов в возбужденных состояниях деф. кол. HCN (I) (три линии с  $J = 3,4$  и 5), и DCN (II) (три линии с  $J = 4,5$  и 6). Используя также ранее полученные эксперим. результаты (Weatherly, Williams, Phys. Rev., 1952, 87, 517; РЖХим, 1954, 35553), авторы находят значение постоянной  $I$ -удвоения



$q = \nu/J(T+1) = 224,478 - 0,002667 J(J+1)$  Мгц для I и  $186,193 - 0,002197 J(J+1)$  для II. Рассчитанный коэфф. поглощения для линии I с  $J = 3$  при  $\mu = 2,96D$ ,  $\nu_2 = 712$  см<sup>-1</sup>,  $T = 290^\circ K$ ,  $\Delta\nu/P = 25$  Мгц/мм рт. ст. согласуется с экспериментальным. Т. Б.

**70912. Поглощение и дисперсия микроволн в бромистом метиле.** Сваруп (Absorption and dispersion of microwaves in methyl bromide. Swarup Prem, Z. Phys., 1956, 144, № 5, 632—636 (англ.))

Исследовано поглощение и дисперсия микроволнового излучения в диапазоне 9000 Мгц в  $CH_3Br$  при давлении  $p$  до 1 атм. Вклад вращательных линий, лежащих в основном вблизи  $0,63$  см<sup>-1</sup>, в поглощение в рассматриваемом частотном диапазоне не существует; эффект обусловлен в основном инверсией в  $CH_3Br$  ( $\nu_{JK} = 0$ ), и выражение Ван-Флека — Вейскопфа для коэфф. поглощения  $\alpha$  сводится к дебаевскому выражению  $\alpha/\nu^2 = 2\pi I p \Delta\nu / (\Delta\nu^2 + \nu^2)$ ; при  $\mu = 1,80 D$  (множитель интенсивности) равен  $0,08 \cdot 10^{-4}$ . Из ранее полученных данных (Bleaney B., Loubser J. H. N., Proc. Phys. Soc. (London), 1950, 63, 483)  $\Delta\nu = 0,122$  см<sup>-1</sup> при  $p = 1$  атм, что соответствует диаметру столкновений  $b = 9,0 \cdot 10^{-8}$  см, превышающему газокинетич. значение  $5,8A$ . Отсюда  $\Delta\nu = 0,122 p (1 - 4\pi b^2 N/3)$  см<sup>-1</sup>  $= 16 \cdot 10^{-4} p - 15,7 \times 10^{-7} p^2$  см<sup>-1</sup> и при умеренных значениях  $p$   $\Delta\nu/p$  должно быть постоянным. Рассчитанные и измеренные значения  $\alpha/\nu^2$  при  $p = 0,3-1$  атм хорошо совпадают. Диэлектрич. восприимчивость  $\delta = \epsilon' - 1$   $CH_3Br$  в микроволновой области содержит наряду с резонансной частью, даваемой ур-нием Ван-Флека — Вейскопфа, также часть, связанную с атомной и электронной поляризацией  $P_A + P_e$ :  $\delta = \epsilon' - 1 = [3(P_e + P_A)/RT] p' + I p' \Delta\nu^2 / (\Delta\nu^2 + \nu^2)$ , где  $p'$  учитывает поправку Ван-дер-Ваальса к давлению  $p$ . Используя статич. значение  $\delta = 0,0096$ , автор получает  $\delta = 11,8 \cdot 10^{-5} + 0,08 \cdot 10^{-4} p \Delta\nu^2 / (\Delta\nu^2 + \nu^2)$ . Определенные экспериментально значения  $\delta$  при  $p$  от 20 см рт. ст. до 1 атм совпадают с теоретич. с точностью до  $\sim 5\%$ . Т. Б.

**70913. Микроволновой сверхтонкий спектр формальдегида.** Окая (The microwave hyperfine spectrum of formaldehyde. Okaya Akira, J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 3, 258—263 (англ.))

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией исследована сверхтонкая структура перехода  $J_{K-1, K+1} = 4_{1,4} \rightarrow 4_{1,3}$  молекулы  $CH_2O$ . Сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием магнитных моментов протонов с вращательным магнитным моментом молекулы. Согласно теоретич. анализу спектров молекул типа  $C_{2v}$  (см. РЖХим, 1956, 70910) должны наблюдаться 3 компоненты перехода с  $\Delta F = 0$  (компоненты с  $\Delta F = \pm 1$  слабы), однако расщепление линий с  $F = J-1$  и  $F = J$  меньше расщепления линий  $F = J$  и  $F = J+1$ , благодаря чему в наблюдаемом переходе  $4_{1,4} \rightarrow 4_{1,3}$  разрешены лишь две компоненты ( $F = 3$  и  $F = 5$ ), расщепление между которыми оказалось  $188 \pm 15$  кГц. Т. Б.

**70914. Микроволновые спектры формальдегида и метиламина в сверхвысокочастотном диапазоне.** Хиракава, Мияхара, Симода (Microwave spectra of formaldehyde and methylamine in the SHF region. Hirakawa Hiromasa, Miyahara Aki, Shimoda Koichi, J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 3, 334—335 (англ.))

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 2700—8100 Мгц измерены спектры формальдегида и метиламина. Обнаружены следующие линии: для  $C^{12}H_2O^{16}$   $J_{K-1, K+1} \rightarrow J_{K-1, K'+1} = 1_{1,1} \rightarrow 1_{1,0}$ ,  $6_{2,5} \rightarrow 6_{2,4}$ ,  $12_{3,9} \rightarrow 12_{3,8}$ ,  $13_{3,11} \rightarrow 13_{3,10}$ ,  $20_{4,17} \rightarrow 20_{4,16}$ ,  $21_{4,18} \rightarrow 21_{4,17}$ ; для  $C^{13}H_2O^{16}$   $1_{1,1} \rightarrow 1_{1,0}$ ,  $7_{2,6} \rightarrow 7_{2,5}$ ,  $14_{3,12} \rightarrow 14_{3,11}$ ;  $C^{12}H_2O^{18}$   $1_{1,1} \rightarrow 1_{1,0}$ ; частоты которых хорошо согласуются

с определенными из ранее исследованных спектров молекулярными постоянными и коэфф. центробежного возмущения (Lawrance R. B., Strandberg M. W. P., Phys. Rev., 1951, 83, 363). В случае метиламина измерены частоты 44 линий и исследован эффект Штарка. Приведена таблица частот. Т. Б.

**70915. Ядерный квадрупольный резонанс.** Копферман (La résonance quadripolaire nucléaire. Kopfermann H., J. phys. et radium, 1956, 17, № 4, 366—371 (франц.))

Обзор. Библ. 14 назв.

М. П.

**70916. Ширина линий вращательных спектров некоторых молекул типа симметричного волчка, обусловленная ядерными квадрупольными моментами.** Ито, Танабе, Мидзусима (Line width of rotational spectra of some symmetric top molecules due to nuclear quadrupole moments. Ito Takashi, Tanabe Yukito, Mizushima Masataka, Phys. Rev., 1954, 93, № 6, 1242—1248 (англ.))

Взаимодействие квадрупольных моментов ядер с электронными оболочками обуславливает сверхтонкую структуру вращательных линий, которая, однако, в ряде случаев весьма сложна для анализа и не всегда разрешима в эксперименте. Выведены ф-лы, связывающие постоянные квадрупольного взаимодействия со средним квадрупольным отклонением частоты линии:  $\Delta\nu^2 = -\text{Sp}(HS - SH)^2 / h^2 \text{Sp} S^2$ , где  $H$  — энергия квадрупольного взаимодействия ядер, а  $S$  — дипольный магнитный момент молекулы. В случае молекулы типа симметричного волчка с одним ядром, обладающим квадрупольным моментом  $QH = Q\eta E$ , авторы, используя при нахождении матричных элементов ранее полученные результаты (Racah G., Phys. Rev., 1942, 62, 438), находят для перехода  $J, K \rightarrow J+1, K$   $h^2 \Delta\nu^2 = (1/s) e^2 Q^2 (\partial^2 V / \partial z^2)^2 z(I) F(J, K)$ , где  $z(I) = (I+1)(2I+3)/4I(2I-1)$  ( $z(I)$  меняется от 2,5 при  $I=1$  до 0,7, при  $I=5/2$ , а  $F(J, K)$  — функция  $J$  и  $K$ ; при больших  $J$   $F(J, K) \approx (2/16)(21K^4 J^6 - 6K^2 J^4 + J^2)$ . В случае молекулы, содержащей 3 одинаковых ядра, обладающих квадрупольным моментом  $H = \sum_{i=1}^3 Q_i \eta_i E$ , авторы при определении матричных элементов рассматривают отдельно случаи  $K \neq 1$  и  $K = 1$ . Найдено при  $K \neq 1$   $h^2 \Delta\nu^2 = (1/6) e^2 Q^2 (\partial^2 V / \partial z^2)^2 Y(I) F(J, K)$ , где  $Y(I)$  — функция  $I$ , вид которой зависит от симметрии колебательного состояния молекулы и от значения  $K$ ;  $Y(I)$  меняется при изменении  $I$  от 1 до  $5/2$  в пределах 7,16—1,31 в случае колебательных состояний  $A_1$  или  $A_2$  и  $K = 3m$ ; 5,625—1,4 для колебательного состояния  $E$  при  $K = 3m$  или  $A_1$  или  $A_2$  при  $K = 3m \pm 1$  и 7,89—2,13 для состояния  $E$  при  $K = 3m \pm 1$ . В случае  $[K] = 1$   $h^2 \Delta\nu^2 = (1/6) e^2 Q^2 \{Y(I) (\partial^2 V / \partial z^2)^2 F(J, 1) + Y^1(I) \times [(\partial^2 V / \partial x^2 - \partial^2 V / \partial y^2)^2] F^1(J)\}$ , где  $F^1(J)$  — функция  $J$ , при больших  $J$  равная  $(9/4) J^2$ . При наличии нескольких различных ядер в молекуле с различным квадрупольным моментом для среднего квадратичного отклонения частоты выполняется закон аддитивности. Расщирение линий, обусловленное давлением, обычно меньше связанного с квадрупольным взаимодействием и может быть учтено путем измерения  $\Delta\nu^2$  при различных давлениях. Уширение линий вследствие центробежного возмущения может быть отделено от исследуемого благодаря различной зависимости от  $J$ : при больших  $J$   $h^2 \Delta\nu^2_{\text{центробеж}} \sim (32/175) D_{JK} J^6$ . Т. Б.

**70917. Сверхтонкая структура парамагнитного резонанса поглощения в порфирексиде и порфиридине.** Мак-Лейн, Потгисер, Кор (Hyperfine structure in the paramagnetic resonance absorption of porphyrin and porphyrindine. MacLean C., Potgieser

Tine, Kог G. J. W.), Appl. Scient. Res., 1956, B5, № 6, 469—470 (англ.)

Измерен парамагнитный резонанс на частоте 9450 Мгц в порошках и в растворах порфириоксида (I)  $R-H$ , и порфирина (II)  $R-R$ . В порошках наблюдается одна узкая линия с  $g = 2,0065$  для I и  $2,0057$  для II. В спирт. р-ре при конц-ии  $\sim 0,02 M$  наблюдается сверхтонкая структура (3 пика с расщеплением  $\sim 10$  э), вызванная взаимодействием неспаренного электрона с одним ядром  $N^{14}$ . Наличие 3 пиков показывает, что неспаренный электрон находится только у атома N, отмеченного звездочкой. Сверхтонкое расщепление в нулевом поле оценено в 41 Мгц.

Л. Ш.

70918. Парамагнитный резонанс в  $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$ . Карлсон, Спенс (Paramagnetic resonance in  $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$ . Carlson E. H., Spence R. D., J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 471 (англ.))

Резонанс изучался при комнатной т-ре на  $\lambda = 3,2$  см. В монокристалле наблюдается одна линия с анизотропным  $g$ -фактором;  $g_{||} = 2,22 \pm 0,02$ ,  $g_{\perp} = 2,05 \pm 0,02$ . В порошке линия поглощения имеет вид неразрешенного триплета; такая форма может возникнуть из-за сильной анизотропии положения и интенсивности линии поглощения в монокристалле. Найдено отношение констант спин-орбитальной связи для свободного иона ( $\lambda$ ) и для иона в кристалле ( $\lambda'$ ):  $\lambda'/\lambda = 0,55$ . Эта величина указывает на то, что в аммиачном комплексе меди степень ковалентности выше, чем в гидратном, где  $\lambda'/\lambda \sim 0,8$ .

Л. Ш.

70919. Парамагнитное резонансное поглощение в формате меди. Симادا, Абе, Оно (Paramagnetic resonance absorption in copper formate. Shimada J., Abe H., Ono K.), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 2, 137—139 (англ.))

Парамагнитный резонанс ионов  $Cu^{2+}$  в монокристаллах  $Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$  (I) и  $Cu(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  (II) наблюдался при комнатной т-ре на трех длинах волн от 11 до 5,4 мм. В обоих в-вах наблюдалось только один пик, хотя I содержит в единичной ячейке два иона  $Cu^{2+}$ , а II — четыре; это обусловлено обменными взаимодействиями.  $g$ -Факторы анизотропны; для некоторых направлений  $g$  изменяются в I от 2,06 до 2,35, в II — от 2,1 до 2,25. Ширина линий также анизотропна. Получены следующие значения ширины (в э), когда постоянное магнитное поле параллельно кристаллографич. осям  $a$ ,  $b$  и  $c$  (в скобках приведена вычисленная дипольная ширина): для I 360 (310), 420 (390) и 460 (570); для II 230 (590), 240 (400) и 140 (480). В II имеется значительное обменное сужение, тогда как в I наблюдается ширина, приближенно совпадающая с дипольной. Форма линий ввиду лоренцова.

Л. Ш.

70920. Парамагнитный резонанс октациановольфрамата. Уэйсман, Гарнер (Paramagnetic resonance of octacyanotungstate. Weissman S. I., Garner Clifford S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 1072 (англ.))

Поликристаллический образец  $K_3W(CN)_8 \cdot 0,55H_2O$  дал простую почти симметричную резонансную линию с  $g = 1,98$  шириной в 30 э. В водн. р-ре с конц-ей  $W(CN)_8^{3-} \sim 0,01 M$  наблюдается триплет, состоящий из интенсивной центральной линии ( $g = 1,972$ ) шириной 9,3 э и двух слабых (интенсивность  $\sim 7\%$  от центральной линии) спутников по бокам, на расстоянии 52 э от центрального пика. Вероятно, центральный пик обусловлен ионами, содержащими  $W^{184}$  со спином ядра, равным нулю, а два спутника являются сверхтонкими компонентами резонанса ионов, содержащих  $W^{183}$  (спин ядра равен  $1/2$ , естественное содержание изотопа 14%). Большое сверхтонкое взаимодействие и относительно

длинное время релаксации говорят о возможности использования одного из изотопов W в опытах по ориентации ядер. Обычно парамагнетизм  $W(CN)_8^{3-}$  относят за счет неспаренного электрона на  $d$ -орбите. Наблюдаемое изотропное сверхтонкое расщепление указывает на примесь конфигурации с неспаренным электроном на  $z$ -орбите. Изучен обмен электрона между  $W(CN)_8^{3-}$  и  $W(CN)_6^{4-}$ .

При добавлении  $W(CN)_8^{3-}$  к  $0,04 M$  р-ра  $W(CN)_6^{4-}$  наблюдается уширение сверхтонких компонент  $W^{183}(CN)_8^{3-}$ . Если это уширение обусловлено обменом электроном, то скорость бимолекулярного обмена оценивается в  $4 \cdot 10^8$  л моль $^{-1}$  сек $^{-1}$ .

Л. Ш.

70921. Парамагнитное резонансное поглощение в дифенилпикрилгидразиде. Ливингстон, Зелдс (Paramagnetic resonance absorption in diphenylpicrylhydrazyl. Livingston Ralph, Zeldes Henry), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 1, 170—171 (англ.))

Известно, что  $g$ -фактор  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила анизотропен; ранее (РЖХим, 1956, 38716) было сообщено, что ширина линии поглощения, напротив, изотропна в пределах 20%. Авторы нашли, что ширина также анизотропна. Опыты проводились при комнатной т-ре на частоте 9000 Мгц и при 77° К на частоте 23 000 Мгц. В последнем случае отношение ширины линий для некоторых ориентаций достигает 1,4.

Л. Ш.

70922. Влияние среды на спектры ядерного магнитного резонанса в жидкостях. Ботнер-Бай, Глик (Specific medium effects in nuclear magnetic resonance spectra of liquids. Botner-Bay A., Glick Richard E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 1071—1072 (англ.))

Молекулы жидкостей, помещенной в магнитное поле, могут приобретать определенную преимущественную ориентацию. Это должно приводить к изменению напряженности резонансного поля в опытах по ядерному магнитному резонансу. Этот ориентационный эффект должен быть весьма специфичным для каждого в-ва. На частоте 40 Мгц авторы исследовали магнитный резонанс пара-протонов кольца в ряде моносубstitированных бензолов. Измерялся сдвиг резонансного поля  $\Delta H = H - H_0$ , где  $H_0$  — резонансное поле для р-ра незамещ. бензола в  $CCl_4$ , экстраполированное к бесконечно малой конц-ии бензола. При растворении в  $CCl_4$   $\Delta H$  всех исследованных в-в уменьшается (в чистых в-вах  $\Delta H$  составляет несколько Мгц). Таким образом, окружение молекул растворенного в-ва магнитно более изотропными молекулами  $CCl_4$  уменьшает ориентационный эффект. Экстраполированные к бесконечному разведению в  $CCl_4$  величины  $\Delta H$  довольно хорошо подчиняются соотношению  $\Delta H = -5,0\sigma_p$ , где  $\sigma_p$  — гамметовская «константа заместителя» для пара-положения ( $\Delta H$  измерялось для 10 в-в как с положительной, так и с отрицательной  $\sigma_p$ ). Авторы указывают, что из-за ориентационного эффекта следует быть весьма осторожным при использовании так называемых «внутренних стандартов» (при одновременном исследовании резонанса от различных компонент р-ра). Так, напр., резонанс кольцевых протонов в *трем*-бутилбензоле не сдвигается при растворении в  $CCl_4$ , а резонанс метильных протонов сдвигается в сторону слабых полей.

Л. Ш.

70923. Опыты по ядерному магнитному резонансу на монокристалле одноводного сульфата лития  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ . Хирахара, Мураками (Nuclear magnetic resonance experiment on the single crystal of lithium sulfate monohydrate,  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ . Hirahara Eiji, Murakami Miyuki), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 3, 239—244 (англ.))

В магнитном поле 3800 гс изучался резонанс протонов кристаллизационной воды в монокристалле  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$

(1). По методу Пейка (Pake G. E., J. Chem. Phys., 1948, 16, 327) были определены длина и направление линий  $p-p$  (протон — протон). Элементарная ячейка I содержит 2 молекулы воды. Найдено, что существуют два типа ориентаций линий  $p-p$  в ячейке, которые симметричны по отношению к плоскости  $ac$ , с которой линия  $p-p$  образует углы  $\pm 51^\circ$ . Длина линий  $p-p$  1,59 Å. Угол между проекцией линий  $p-p$  на плоскость  $ac$  и положительным направлением оси  $a$  равен  $94^\circ$ . Сравнивая свои результаты с данными рентгеновского анализа о длине связи  $O-H$ , авторы нашли, что угол  $H-O-H$  в молекуле  $H_2O$  должен лежать между  $106^\circ 50'$  и  $112^\circ 40'$ ; первая цифра соответствует длине связи  $O-H$  во льду, вторая — длине связи  $O-H$  в парах воды. Так как взаимодействия протонов друг с другом в I слабы, угол  $H-O-H$ , вероятно, ближе к  $112^\circ 40'$ . Л. Ш.

**70924. Магнитный резонанс на двух частотах в свободном радикале. Берджесс, Норберг** (Double-frequency magnetic resonance in a free radical. Burgess J. H., Norberg R. E.), Phys. Rev., 1955, 100, № 2, 752—753 (англ.)

В водном  $p$ -ре свободного радикала  $ON(SO_3)_2^{2-}$  наблюдаются несколько линий магнитного резонанса, обусловленных переходами между сверхтонкими подуровнями в постоянном магнитном поле  $H$ . Авторы налагали на образец интенсивное (амплитуда  $\sim 2$  э) радиочастотное поле (РЧП) с частотой, близкой к одной из резонансных частот ( $\nu_{ab}$ ), и наблюдали поглощение энергии поля с частотой, близкой к другой резонансной частоте ( $\nu_{bc}$ ), как функцию  $H$  (индексы  $a$ ,  $b$  и  $c$  относятся к энергетич. уровням). Частоты были порядка десятков  $M\mu$  ( $H \sim 20$  э). Кроме обычной кривой поглощения наблюдался горб, положение и высота которого зависели от интенсивности и частоты РЧП. Это явление объясняется деталями кинетич. процессов, ведущих к изменению заселенностей энергетич. уровней под влиянием РЧП. Исходя из обычного кинетич. ур-ния для матрицы плотности, решение которого в данном случае можно довести до конца, авторы получают ф-лу для кривой поглощения, которая хорошо совпадает с опытной. Л. Ш.

**70925. Влияние ковалентности на ядерный магнитный резонанс в ионных кристаллах. Йосида, Мория** (The effects of covalency on the nuclear magnetic resonance in ionic crystals. Yosida Kei, Moriya, Toru), J. Phys. Soc., Japan, 1956, 11, № 1, 33—49 (англ.)

Методом теории возмущений рассмотрено влияние частично ковалентного характера хим. связей: 1) на хим. смещение резонансного поля для ядер, 2) на возникновение связи между непосредственно взаимодействующими спинами ядер, 3) на спин-решеточную релаксацию благодаря квадрупольной связи ядра с полем электронов. Рассматриваются галогениды металлов. В нулевом приближении связь чисто ионная. Член  $V_1$  гамильтониана обеспечивает переход электрона иона галогена к иону металла (возникает ковалентная связь). Хим. смещение возникает за счет связи магнитного момента ядра  $\mu$  с орбитальным моментом электронов галогена  $\mu_B \vec{e}$ :

$$V_H = \sum_i (H + 2\mu/r_i^3) \mu_B \vec{e}_i$$
 где  $H$  — внешнее поле; суммирование ведется по  $p$ -электронам галогена. Линейная по полю поправка к энергии возникает в 4-м приближении:  $\Delta E_4 = \{(-\frac{1}{2}) 2\lambda (\mu_B^2 / \Delta E') \langle r^{-3} \rangle_H\} \mu H$ ; множитель при  $\mu H$  равен коэфф. хим. смещения резонанса на ядрах галогена, ( $\sigma_H$ ). В этой ф-ле  $z$  — координационное число иона галогена,  $\lambda$  — множитель, характеризующий степень ковалентности связей, скобка с индексом  $H$  означает усреднение по радиальным функциям электронов галогена. Подобная ф-ла получена для смещения

$\sigma_M$  резонансного поля ядер металла. Оценены  $\lambda$ ,  $\Delta E'$  и  $\langle r^{-3} \rangle$ . Найдены коэфф. при операторах вида  $(I_K \cdot I_M)$  и  $(I_{Hx} I_{Mx} + I_{Hy} I_{My} - I_{Hz} I_{Mz})$ , которые описывают связь между спинами ядер галогена и металла. Эта опосредованная связь возникает благодаря связи спинов ядер  $I_H$  и  $I_M$  с орбитальными моментами и спинами электронов, переход которых от галогена к металлу создает ковалентную связь. Отличные от нуля коэфф. появляются в 4-м приближении. Величина их оценивается по сравнению с обычным диполь-дипольным взаимодействием  $h^2 \gamma_H \gamma_M / a^3$ , где  $\gamma_H$ ,  $\gamma_M$  — гиромагнитное отношение ядер галогена и металла,  $a$  — межионное расстояние. Результаты теории не объясняют данных опыта: из измерений ширины резонансной линии в  $TiCl_3$  и  $TiBr_3$  опосредованная связь должна быть в 3 раза больше в  $TiCl_3$  и в 7 раз больше в  $TiBr_3$ , чем прямая диполь-дипольная связь, а из теории она меньше диполь-дипольной связи в 20 и 10 раз соответственно. Вероятно, имеется большее перекрывание электронных плотностей ионов галогена и металла, не учитываемое данной теорией. Рассмотрена ядерная спин-решеточная релаксация, возникающая при модуляции колебаниями решетки связи квадрупольного момента ядер с полем электронов. В случае ионной связи эта связь отсутствует (градиент поля замкнутой электронной оболочки на ядре равен нулю) и появляется за счет ковалентности. При расчете вероятности релаксационных переходов учитываются процессы с участием двух фононов решетки; интегралы оцениваются на основании предыдущей работы (РЖХим, 1955, 33969). Полученное из теории время релаксации в 3—10 раз больше наблюдаемого на опыте. Ошибка может возникнуть при оценке констант, входящих в теорию; не учтены также эффекты экранирования. К. В.

**70926. IV. Электронографическое исследование строения молекулы  $ZnF_2$ . Акишин П. А., Спиридонов В. П., Наумов В. А., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 4, 951—953**

Проведено электронографич. исследование молекул  $ZnF_2$  в газообразном состоянии. На кривой радиального распределения обнаружены пики 1,81 и 3,60 Å, указывающие на линейную конфигурацию  $ZnF_2$ . Сопоставление теоретич. кривой интенсивности, рассчитанной для ряда моделей с различными значениями угла  $F-Zn-F$  и учетом температурного фактора, с визуальной кривой интенсивности приводит к окончательным результатам:  $r(Zn-F) 1,81 \pm 0,02$  Å  $\angle F-Zn-F 180^\circ$ . Сообщение III см. РЖХим, 1956, 49911. М. П.

**70927. О протонном химическом сдвиге в аммиаке. Бхар** (On proton chemical shift in ammonia. Bha B. N.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 10, 1792 (англ.)

В соединениях, молекулы которых способны ассоциироваться за счет образования водородных связей, степень ассоциации должна возрастать с увеличением давления. Соседство электроотрицательного атома, с которым ассоциируется атом водорода, уменьшает нормальное диамагнитное экранирование протона. Так как время корреляции для ассоциированного и неассоциированного состояний мало (по сравнению с периодом радиочастотного поля, в котором наблюдается протонный резонанс (ПР)), то экранирующее поле будет усредняться. Таким образом, частота ПР будет зависеть от степени ассоциации (СА). Любой параметр (напр., давление,  $t$ -ра), влияющий на СА, будет влиять на хим. сдвиг ПР. Если СА возрастает, то для наблюдения ПР потребуется приложить меньшее внешнее магнитное поле. Если считать жидкость сильно сжатым газом, то можно ожидать, что одно и то же в-во будет давать ПР в газообразном состоянии при больших значениях внешнего магнитного поля, чем в жидком. Опыты с  $NH_3$  (РЖХим, 1955, 36697) согласуются с выводами автора. Л. Ш.



**70928. Поворотная изомерия в симметричном дихлороацетоне.** Да ш, Ка га ра й с (Rotational isomerism in symmetrical dichloroacetone. Daasch L. W., Kagari R. E.). J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6156—6159 (англ.).

С целью изучения повторной изомерии в симм.- $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$  (I) исследованы ИК-спектры жидкого и газообразного I (в области 650—5000  $\text{cm}^{-1}$ ), а также твердого I и p-ров I в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  и циклогексане (в области 270—5000  $\text{cm}^{-1}$ ) и спектры комб. расс. жидкого и твердого I. При кристаллизации спектр I заметно обедняется. Интенсивность линий, исчезающих при кристаллизации, велика в газовой фазе, уменьшается при охлаждении в жидкости и увеличивается при растворении. Напротив, интенсивность линий, сохраняющихся при кристаллизации, мала в газовой фазе, увеличивается при охлаждении в жидкости и уменьшается при растворении. Поведение частот, обусловленных колебаниями групп  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{H}$ , при растворении противоположно тому, которое можно было бы ожидать, если бы эти особенности объяснялись ассоциацией молекул I. Поэтому авторы объясняют указанные особенности поворотной изомерией. В жидкости и газе имеются два поворотных изомера, из которых при кристаллизации остается только один (более полярный, так как его содержание уменьшается при растворении). В жидкой фазе стабилен более полярный, а в газообразной — менее полярный изомер. Из отношения интенсивностей полосы 980  $\text{cm}^{-1}$  в жидкости при т-рах 311 и 400° К следует, что разность энергий между поворотными изомерами в жидкости  $\geq 1500$  кал/моль. О. П.

**70929. Поглощение ультразвука и релаксация в некоторых производных циклогексана в жидком состоянии.** Лам, Шервуд (Ultrasonic absorption and relaxation in some cyclohexane derivatives in the liquid state. Lamb John, Sherwood J.). Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 12, 1674—1676 (англ.).

С помощью описанной ранее методики (РЖФиз, 1955, 17539) исследовано поглощение ультразвука (в интервале от 150 до 650 кГц) при 16° в *цис*-1,2-(I), *транс*-1,2-(II), *цис*-1,4-(III) и *транс*-1,4-диметилциклогексане (IV), а также в этилциклогексане (V) и 1,1,3-триметилциклогексане (VI). В II, IV и V, так же как и в метилциклогексане (VII) (РЖХим, 1956, 35064), наблюдается релаксационный процесс вблизи характеристич. частоты  $f_0: \alpha/f^2 = A/[1 + (f/f_0)^2] + B$  ( $\alpha$  — коэф. поглощения,  $f$  — частота,  $A, B$  — константы). Для II, IV, V, VII величины  $f_0$  и  $A$  соответственно равны 120, 150, 60 и 140 кГц и 55, 26, 500 и 200·10<sup>-14</sup> сек<sup>2</sup>/см. Указанный релаксационный процесс приписывается авторами нарушению равновесия между различными поворотными изомерами молекул II, IV, V и VII в форме «кресла»: аксиальным и экваториальным. В I и III релаксационного процесса не наблюдается, так как в них переход одной группы  $\text{CH}_3$  из аксиального в экваториальное положение сопровождается обратным переходом второй группы  $\text{CH}_3$ . Отсутствие релаксации в VI авторы объясняют большим стерич. взаимодействием, благодаря которому релаксация должна наблюдаться при больших  $f$ . О. П.

**70930. О молекулярном вращении полипептидов аланина.** Мураками (On the molecular rotations of polypeptides of alanine. Murakami H. Ideo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 5, 246—254 (англ.).

Панее (Abderhalden E., Gohdes W., Ber., 1931, 64, 2070; Levene P. A., Yang P. S., J. Biol. Chem., 1932, 99, 405) было обнаружено, что в полипептидах *l*- и *d*-аланина молекулярное вращение  $[M_D]/n$ , приходящееся на один аланиновый остаток, заметно возрастает с увеличением длины цепи. Для объяснения этого факта использовано представление (Kauzmann W., Eyring H., J. Chem. Phys., 1941, 9, 41) о том, что молекулы полипептидов аланина образуют кольца с внутримоле-

кулярными водородными связями. Рассмотрены 2 модели полипептидной цепи, в которых водородные связи образуют семичленные кольца ( $\alpha$ -форма). Модели отличаются ориентацией боковых цепей по отношению к главной; повернутая форма для модели  $\alpha_{(1)}$  и *транс*-форма для модели  $\alpha_{(2)}$ . Предполагается, что указанные поворотные изомеры имеют в водн. p-ре одинаковые статистич. веса. Наличием вытянутой  $\beta$ -формы цепи автор пренебрегает. Величина  $[M_D]$  складывается из члена, обусловленного движением одного электрона в асимметричном поле каждой группы (Condon E. U. и др., Rev. Mod. Phys., 1937, 9, 432; J. Chem. Phys., 1937, 5, 753; Gorin E. и др., J. Chem. Phys., 1938, 6, 824), и члена, обусловленного ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между всеми парами групп (Kirkwood J. G. и др., J. Chem. Phys., 1937, 5, 479; 1952, 20, 161). Первый член почти целиком обусловлен длинноволновым переходом типа  $N \rightarrow E$  в карбонильной группе. Он вычисляется, исходя из предположения, что электрон локализован в атоме O и что переход происходит между состоянием  $2p_y$  и гибридным состоянием  $2p_x$  и  $3d_{yz}$  (оси  $x, y, z$  проведены соответственно по направлениям  $\pi$ -электронных орбит C и O, неспаренной орбиты O и неспаренной орбиты C). Вклад состояния  $3d_{yz}$  вычисляется через электростатич. возмущающий потенциал всех атомов, кроме атомов, входящих в карбонильную группу. Ввиду того, что статистич. веса поворотных изомеров одинаковы, молекула имеет эффективную плоскость симметрии (в статистич. смысле). Поэтому учитываются только возмущения, обусловленные группой  $\text{CH}_3$  и атомом H, присоединенным к тому же атому C, что и карбонильная группа. Второй член выражается через анизотропию поляризуемостей связей и геометрич. факторы, причем учитывается только взаимодействие между метильной и карбонильной группами. Обоиными методами вычислены значения  $[M_D]$  для аланина ( $0^\circ, 0^\circ, 0^\circ$ ), аланин-аланина ( $66^\circ, 169^\circ, 71^\circ$ ), диаланин-аланина ( $213^\circ, 380^\circ, 192^\circ$ ), три-аланин-аланина ( $559^\circ, 609^\circ, 360^\circ$ ) и тетра-аланин-аланина ( $506^\circ, 837^\circ, 507^\circ$ ). Первая цифра вычислена первым методом, вторая — вторым методом, третья — эксперим. значение (при расчетах  $[M_D]$  аланина принято за  $0^\circ$ ; поэтому все эксперим. значения исправлены на  $[M_D]$  аланина, равное  $13^\circ$ ). Значения, вычисленные первым методом, близки к эксперим., а значения, вычисленные вторым методом, превосходят их почти в 2 раза, но сохраняют ту же тенденцию ( $[M_D]$  растет быстрее, чем пропорционально  $n$ ). Колич. расхождение теории с опытом автор объясняет грубой оценкой численных значений параметров, пренебрежением неэквивалентности 2 поворотных изомеров, неучетом  $\beta$ -конфигураций цепи, а также пренебрежением взаимодействиями между более отдаленными группами. Тем не менее, качественно теория согласуется с опытом, что указывает на применимость предложенной модели. О. П.

**70931. Образование комплексов фторуглеродов и их производных с полярными углеводородами, полярными полимерами, протенинами и полипептидами.** Клевенс (Formation of complexes of fluorocarbons and fluorocarbon derivatives with polar hydrocarbons, polar polymers, proteins and polypeptides. Kleven H. B.), Nature, 1955, 176, № 4488, 879—880 (англ.).

Предположение об образовании комплексов между группами  $\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_3$  и полярными группами  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{RNH}$  и т. д. подтверждено опытами по измерению показателя преломления системы спирт — вода — перфторкарбонная к-та, отличием в спектрах пропанола в углеводородах и перфторуглеродах, изучением ядерного магнитного резонанса перфтороктановой к-ты в воде с 1% бутиламина и в присутствии протенина. Данные по ультрацент-



рифугированию, измерению вязкости, светорассеянию и парц. молярных объемов систем фторуглерод — полимер также указывают на наличие взаимодействия. В. К. 70932.

**Исследование водородной связи в  $\alpha$ -аминоникотинном методом сравнения инфракрасных спектров поглощения.** Гольдфарб Я. Л., Кондакова М. С., Шигорин Д. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 3, 336—339

Исследованы ИК-спектры поглощения  $\alpha$ -аминоникотина (I),  $\alpha'$ -аминоникотина (II), их дихлоргидратов (III, IV) и иодметилата I (V). В спектре кристаллич. I в области частот  $N-H$  наблюдаются две полосы, одна из которых ( $3325\text{ см}^{-1}$ , в р-рах в  $CCl_4$   $3290\text{ см}^{-1}$ ) интерпретируется как колебание связи  $N-H$ , участвующей во внутримолекулярной водородной св-и с азотом пирролидинового кольца, что согласуется с ее диффузным характером, а другая полоса ( $3160\text{ см}^{-1}$ ) приписывается второй связи аминогруппы, участвующей в образовании двойниковой водородной связи в кристалле. При растворении I в  $CCl_4$  или диоксане интенсивность полосы  $3160\text{ см}^{-1}$  уменьшается, одновременно появляется новая полоса  $3460\text{ см}^{-1}$ , интерпретируемая как вал. кол.  $N-H$ , не участвующей в образовании водородной связи. Крискоскопич. измерения в бензольном р-ре показывают, что молекулы I ассоциированы очень слабо. Это объясняется невозможностью одновременного осуществления внутримолекулярной и межмолекулярной водородных связей, поскольку при этом требуется плоскостное расположение связи  $N-H$  по отношению к обоим кольцевым атомам азота. Поэтому более прочная внутримолекулярная водородная связь превалирует над межмолекулярной. В молекулах II, III, IV, V, где образование внутримолекулярной водородной связи невозможно, спектры их существенно отличаются от спектра I и близки к спектру  $\alpha$ -аминопиридина. В. А.

**70933 Д. Молекулярные постоянные фурана из спектроскопических данных.** Бьюсер (The molecular constants of furan from spectroscopic data. Buser R. H. d. J. e. n. n. e. Doct. diss., New York Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2420—2421 (англ.)

Получен спектр жидкого фурана (I) в области  $625-12\,500\text{ см}^{-1}$  и паров I в области  $400-8860\text{ см}^{-1}$ ; произведен расчет частот колебаний молекулы I и дано отношение наблюдаемых частот. М. Д.

См. также: Структура молекул: неорганич. 71379, 71380, 71399; органич. 71545; по рентген. данным 70956, 70957—70961, 70963, 70965, 70972, 70976, 70977, 71044. Энергия связей 71121, 71170. Спектры 70979, 70992, 71382, 71428, 71519, 71530, 71546, 71548, 71765, 71837. Приборы для исслед. строения молекул 72099—72106, 72119. Др. вопр. 71166, 71513—71518

### КРИСТАЛЛЫ

**70934. К методике рентгеновского исследования поликристаллических образцов, обладающих текстурой.** Васьков Д. М., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 3, 695—697

Для случая наличия аксиальной текстуры предлагается способ вращения образца при рентгеноисследовании, позволяющий исключить влияние текстуры на относительную интенсивность рефлексов, что должно позволить безошибочное определение искажений III рода. Б. П.

**70935. Рентгенографическое исследование радиоактивных материалов.** Пиз (X-ray diffraction data from radioactive materials. Pease R. S.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 12, 1204 (англ.)

При получении рентгенограмм от радиоактивных материалов возникает сильный фон (вуаль) на пленке под действием  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучений. Достигнуто снижение фона в 50—100 раз при съемке рентгенограмм в камере диам.

19 см, когда приложено магнитное поле напряженностью 5000 га параллельно оси камеры между полюсными наконечниками радиуса 3,5 см, устраняющее попадание  $\beta$ -излучения на пленку. Значительный эффект дало также применение весьма тонких образцов, рентгенограммы от которых получаются с помощью острофокусных трубок. Б. П. 70936.

**Непримитивные трансляционные группы и статистический метод.** Берто (Les groupes de translation non primitifs et la méthode statistique. Bertaut E. F.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 3, 322 (франц.)

Рассматривается возможность применения статистич. метода определения знаков к непримитивным трансляционным группам. Приведены ф-лы, при помощи которых удобно перенести результаты прямого метода определения знаков на непримитивные трансляционные группы. Т. Т. 70937.

**Влияние дисперсии рентгеновских лучей на определение кристаллической структуры.** Темплтон (X-ray dispersion effects in crystal-structure determinations. Templeton David H.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 12, 842 (англ.)

Фактор атомного рассеяния является комплексной функцией  $f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$ , где  $f_0$  — функция  $\sin \theta/\lambda$ . Величины  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$  мало зависят от угла  $\theta$ , но зависят от  $\lambda$ . Ранее было показано (РЖХим, 1955, 39551), что последними двумя поправками нельзя пренебрегать для средних и тяжелых атомов вследствие значительного рассеяния рентгеновских лучей внутренними  $K$ ,  $L$ - и в некоторых случаях  $M$ -электронами. Хотя этот эффект наиболее заметен вблизи края полосы поглощения, он сказывается и при других длинах волн. Для centrosymmetричных кристаллов ошибки в результате пренебрежения величинами  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$  будут наиболее значительными в случае, когда участвуют атомы разной природы и если доля рассеяния каждым из них достаточно велика. Особенное значение это приобретает при вычислениях функции электронной плотности и температурных факторов. Е. III.

**70938. Эффекты рентгеновского рассеяния, обусловленные локальными статическими искажениями решетки.** Таккер, Сенио (X-ray scattering effects due to localized static lattice defects. Tucker Charles W., Jr., Senio Peter), Phys. Rev., 1955, 99, № 6, 1777—1781 (англ.)

Ранее (Huang K., Proc. Roy. Soc., 1947, A190, 102) были проведены расчеты, при помощи которых определены эффекты рентгеновского рассеяния кристаллом с беспорядочно распределенными искажениями, дающими смещения атомов вида  $u = c/r^2$ . Отмечаются основные результаты расчета: 1) интерференционные максимумы не размываются; 2) интегральная интенсивность максимумов ослабляется так, что это соответствует появлению «псевдотеплового» множителя; 3) возникает диффузное рассеяние в направлениях, которым соответствуют окрестности узлов обратной решетки, и 4) имеется среднее изотропное расширение кристалла. Сообщаются данные о рассеянии рентгеновских лучей кристаллами карбид бора, алмаза, SiC и MgO, подвергавшимся нейтронной бомбардировке и обладающим локальными искажениями значительной величины. Все предсказанные расчетом (см. ссылку выше) эффекты обнаружены на рентгенограммах. У обычных твердых р-ров с компонентами, отличающимися атомными радиусами, где также имеются беспорядочно распределенные искажения, практически заметны лишь эффекты 1 и 4. Б. П.

**70939. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей монокристаллами тетранитрометана.** Ода, Мацубара (On the diffuse scattering of X-Rays by single crystals of tetranitromethane. Oda Tsutomu, Matsubara Takeo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 5, 273—276 (англ.)

Проведен теоретич. расчет интенсивности рассеяния рентгеновских лучей кристаллами тетранитрометана  $C(NO_2)_4$  на модели, в которой каждая пара атомов O свободно вра-

дается вокруг своей связи C—N. Найдено, что форма и интенсивность отражений могут быть описаны функцией  $\alpha$ , зависящей от энергии взаимодействия между двумя соседними молекулами и т.р. При  $\alpha > 0$  полученное теоретич. распределение интенсивности рассеяния хорошо согласуется с ранее экспериментально наблюдавшимися (РЖХим, 1953, 6057) брегговскими отражениями и диффузным гало при  $\theta = 32^\circ$  ( $\lambda$  Cu-K $\alpha$ ). При  $\alpha < 0$  результаты теоретич. расчетов расходятся с опытными данными, что показывает, по мнению авторов, на зависимость появления диффузного гало только от взаимных ориентировок молекул и на пренебрегающее малое влияние теплового движения.

В. Г.

**70940. Взаимосвязь между структурой, площадью поверхности и кислотностью монтмориллонита. О ц у б о** (モンモリロナイトの酸性および表面積と構造の関係. 大坪義雄), 科學, Кагаку, 1953, 23, № 7, 364—365 (япон.)

Обсуждается связь между кислотностью, площадью поверхности и кристаллич. структурой бейделлита  $Al_4(Al_{0.66}Si_{7.34})O_{20}(OH)_4H_{0.66}$  и монтмориллонита  $(Al_{3.34}Mg_{0.66})Si_8O_{20}(OH)_4H_{0.66}$ .

Г. Г.

**70941. Таблицы линеаризованных произведений и степеней структурных амплитуд. Берто, Дюла** (Tables de linéarisation des produits et puissances des facteurs de structure. Bertaut E. F., Dulac J.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 3, 322—323 (франц.)

Опубликованные ранее таблицы (Bertaut E. F., Dulac J. Tables de linéarisation des produits et puissances des facteurs de structure. Grenoble; Laboratoire d'électrostatique et de physique du métal, 1955) содержат следующие данные: 1) для центросимметричных групп: а) симметрич. соотношения между структурными амплитудами (СА), б) линеаризацию произведений двух СА, в) линеаризацию квадратов СА, г) линеаризацию 3 и 4 степеней СА, когда порядок симметрии не превосходит 8; 2) для групп без центра симметрии — соотношения линеаризации квадратов модулей СА; 3) для плоских групп — те же данные, как для 1 и 2.

В. Г.

**70942. Фурье-преобразования и интенсивность рассеяния от трубчатых объектов. В а з е р** (Fourier transforms and scattering intensities of tubular objects. W a s e r J ü r g), Acta crystallogr., 1955, 8, № 3, 142—150 (англ.)

Получены ф-лы Фурье-преобразования для окружностей, дуг, цилиндров, а также труб состоящих из concentric. цилиндров. В полярных координатах в обратном пространстве  $(R, \Phi)$  ф-ла Фурье-преобразования окружности радиуса  $r$ , состоящей из  $N$  точек, будет  $T_{cir}(R, \Phi) = N \sum_{n=-\infty}^{\infty} I_{nN}(2\pi r R) \times \exp[inN(\Phi + \pi/2 - \delta)]$ . Преобразуя и упрощая выражение с учетом свойств бесселевых функций  $I_p$  можно получить, что для непрерывной окружности  $T_{cont.cir} = I_0(2\pi r R)$ . Для цилиндра с  $Q$  рядами окружностей и расстоянием  $d$  между ними по образующей, вводя третью координату  $Z$ , можно получить, что  $T_{rect}(R, \Phi, Z) = T_{cir}(R, \Phi) \sin(Q\pi d Z) / \sin \pi d Z$ . От этих и других полученных выражений совершен переход к структурным факторам (интенсивностям). Во всех случаях характерным для распределения интенсивности является наличие полос, направленных перпендикулярно оси трубки (окружности), имеющих резкий край внутри и постепенно ослабляющихся по мере удаления от этой оси. С помощью развитой теории интерпретированы электрограммы от трубчатых образцов галлуазита.

Б. В.

**70943. Вероятность распределения рентгеновских интенсивностей: атомы в частных положениях. Харгривс** (The probability distribution of X-ray intensities: atoms in special positions. H a r g r e a v e s A.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 2, 191—192 (англ.)

Рассмотрен эффект тяжелого атома, находящегося в частном положении, на распределение рентгеновских интенсивностей. Приведена таблица для 12 плоских групп (всех, кроме гексагональных), что соответствует зонам рефлексов, с указанием типа распределения интенсивностей для различных частных положений этих групп. В качестве примера рассмотрена группа *pmg*. Таблица может быть использована для определения симметрии структуры и нахождения различия между возможными частными положениями на основании 3 различных типов распределения интенсивностей, если атом в частном положении достаточно тяжел, чтобы исключить влияние легких атомов в общих положениях. При отклонении от этого условия таблица может служить для нахождения характера отклонения от распределений, отвечающих центро- или нецентросимметричным структурам (см. РЖХим, 1955, 51317). Т. Т.

**70944. Теория рассеяния рентгеновских лучей кристаллом. Части I. П. Лаваль** (Théorie de la diffusion des rayons X par les cristaux (première partie), (deuxième partie). L a v a l J.), J. phys. et radium, 1954, 15, № 7—8—9, 545—558; № 10, 657—666 (франц.)

Дана квантовомеханич. теория рассеяния рентгеновских лучей кристаллом.

В. Г.

**70945. Метод корректировки уширения профиля рентгеновских линий. Брейсуэлл** (A method of correcting the broadening of X-ray line profiles. B r e i s w e l l R. N.), Austral. J. Phys., 1955, 8, № 1, 61—67 (англ.)

Приведен численный метод, при помощи которого может быть исключено инструментальное уширение профиля рентгеновских дифракционных линий. Автором применен для этой цели видоизмененный Стоксом (Stokes A. R., Proc. Phys. Soc. (London), 1948, 61, 382) Фурье-анализ. Форма дифракционных линий, получаемых на рентгенограммах, измерялась микрофотометрически или непосредственно при помощи дифрактометра с Г.—М. счетчиком. Разработан спец. метод в случае возникновения дублета  $K_\alpha$ -линий.

Г. Г.

**70946. Рассеяние рентгеновских лучей дефектными структурами. Кокран** (Scattering of X-rays by defect structures. C o c h r a n W.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 3, 259—262 (англ.)

Развивается общая теория рассеяния рентгеновских лучей кристаллами, содержащими искажения решетки. При помощи преобразования Фурье получены ф-лы, выражающие изменение интенсивности главных интерференционных максимумов и характеризующие возникновение диффузного рассеяния. Выполнен расчет для частного случая наличия беспорядочно распределенных искажений, вблизи которых окружающие атомы смещены по закону  $cr/r^3$ , где  $r$  — смещение,  $c$  — коэффициент пропорциональности решетки. Результат расчета отличается от полученного ранее Хуангом (Huang K., Proc. Roy. Soc., 1947, A190, 102) решения данной частной задачи. Указываются возможные приложения общей теории для расчета диффузного рассеяния при других видах искажений.

Б. П.

**70947. Антисимметрия конечных фигур. Шубников А. В.,** Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1954, вып. 10, 5—12 (русс., франц.)

**70948. Использование быстродействующей электронной вычислительной машины для прямого определения кристаллических структур. I. Кокран, Дуглас** (The use of a high-speed digital computer for the direct determination of crystal structures. I. C o c h r a n W., D o u g l a s A. S.), Proc. Roy. Soc., 1955, A227, № 1171, 486—500 (англ.)

Электронная вычислительная машина использована для отбора таких комбинаций знаков  $S$  коэфф. Фурье, для которых выполняется наилучшим образом условие  $\chi \equiv \sum_h \sum_{h'} P(h, h') S(h) S(h') S(h+h') \geq \chi_0(1); P(h, h')$  — весовой фактор определяющий вероятность положи-

тельности структурного произведения и равный для структуры из любых атомов с атомными номерами  $Z$ :  $P(h, h') = 1/2 + 1/2 \text{tgh} \{N_a \bar{Z}^3 (\bar{Z}^2 - 1) U(h) U(h') U(h + h')\}$ . Величина параметра  $\chi_0$  может быть вычислена заранее с учетом  $P(h, h')$ . Простейшая, но наиболее трудоемкая процедура состоит в «исчерпывании» всех  $2^n$  комбинаций из  $n$  структурных факторов и отборе удовлетворяющих условию (1). Другая процедура — «максимализация» величины  $\chi$  путем изменения знаков в произвольной начальной комбинации — может не привести к правильному решению («главному максимуму» (1)). Наиболее удовлетворительный способ «контролируемого исчерпывания» основан на выражении  $S(h)$  через  $N$  независимых положительных комбинаций  $Y(h, h') = S(h) S(h')$ .  $S(h + h')$ . Применение метода к известной структуре салициловой к-ты дало положительный результат. Б. В.

**70949. Рентгеновская камера для измерения больших межплоскостных расстояний. Применение к изучению некоторых глинистых пород и минералов. Равай (Description d'une chambre de rayons X pour la mesure des grandes distances réticulaires. Application à l'étude de quelques roches et minéraux argileux. Ravaille Maurice), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, 78, № 10—12, 553—567 (франц.)**

Метод, описанный Бриндли (Brindley G. W. X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Londres, Edit. Mineralogical Society, 1951), применен для измерения больших межплоскостных расстояний в глинистых материалах. Описаны принцип метода, условия фокусировки и установка образца, положенные в основу построения спец. камеры, при помощи которой с продолжительностью экспозиции в несколько минут были получены отражения (в А) от плоскости (001): для двух монтмориллонитов 15 и 17,9, хлорита 14, вермикулита 14,2, мусковита 9,92, атапульгита 10,5, каолинита 7,14; сепиалита 12. Чувствительность метода показана на примере определения предельного процентного содержания хлорита в присутствии мусковита: в смеси 1,5% хлорита и 98,5% мусковита линия 14 А еще видна. Автор считает возможным наблюдать линии, соответствующие межплоскостным расстояниям до 40 А. Г. Г.

**70950. Интерференция электронов на монокристаллах. Рихтер, Кнёлдер (Elektronenstrahl-Interferenzen an Einkristallen. Richter H., Knödler H.), Z. Naturforsch., 1954, 9a, № 2, 147—164 (нем.)**

Изучалась точечная интерференционная картина рассеяния электронов на монокристаллах (толщиной  $\sim 10^{-6}$  см) Al, Pb, Sn, In, Cd, Zn, Mg, As, Bi, Ni, Cu и сплава Sn-Bi. Монокристаллы получены как электролитически, так и путем травления и быстрого плавления металлич. фольги. Описан общий метод (независимый от типа решетки) для объяснения дифракционных следов на примере Al и Sn. Установлено, что точечные интерференции обусловлены трехмерной структурой решетки; они не наблюдаются в случае плоских решеток. Приведены снимки для Al, Ni, Sn и CuAl<sub>2</sub>, показывающие (в особенности для Al), что загрязнения включены в решетку упорядоченно. Из электронограммы ориентированных углеводородных цепей получены значения длин связей. Г. Г.

**70951. «Псевдомонокристаллы»  $\alpha$ -Ti. Лейдхейсер, Денис («Pseudo-monocrystals» of alpha-titanium. Leidheiser Henry, Jr., Denise Francis J.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 625—626 (англ.)**

Поликристаллы с высокой степенью текстурирования («псевдомонокристаллы»)  $\alpha$ -Ti получены из образцов коммерческого чистого Ti diam. 12 мм и длиной 50 мм. После травления эти образцы помещались в отканные трубки и многократно (7 циклов) нагревались; каждый цикл длился 24 часа при 850° и 5 мин. при 1200°. Рентгенографически установлено, что термообработка приводит к об-

разованию монокристаллов  $\beta$ -Ti. После охлаждения происходит обратный переход в  $\alpha$ -фазу, в процессе которого некоторые плоскости объемноцентрированной фазы сохраняют положения плоскостей в гексагональной фазе. В результате этого перехода в  $\alpha$ -фазе имеет место большая концентрировка ошибок роста. Г. Г.

**70952. Двойные отражения у медно-алюминиевых сплавов. Силкок (Double reflexion in aluminium-copper alloys. Silcock J. M.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 1, 86 (англ.)**

На рентгенограмме колебания (на излучении Mo-K $\alpha$ ) монокристалла Al + 4% Cu, выдержанного 100 дней при 190° и содержащего выпавшую  $\theta'$ -фазу, наблюдались лишние, аномальные рефлексы. Их появление объясняется «эффектом Реннингера», т. е. отражением рентгеновских лучей от двух систем сильно отражающих плоскостей. Б. П.

**70953. Кристаллическая структура  $\sigma$ -фазы Co—Cr. Дикинс, Дуглас, Тейлор (The crystal structure of the Co—Cr  $\sigma$  phase. Dickins G. J., Douglas Audrey M. B., Taylor W. H.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 3, 297—303 (англ.)**

Рентгенографически определена кристаллич. структура  $\sigma$ -фазы сплава Co—Cr (56,4 ат. % Cr). Параметры решетки:  $a$  8,81;  $c$  4,56 А,  $n = 30$  ( $\sim \text{Co}_{13}\text{Cr}_{17}$ ), вероятная ф. гр.  $P4/mnm$ . Положения атомов: 2  $\text{Co}_{(1)}$  в 2 (а); 4  $\text{Cr}_{(1)}$  в 4 (g) с  $x$  0,3984; 8  $\text{Co}_{(2)}$  в 8 (i) с  $x$  0,0654,  $y$  0,2596; в 8 (i) с  $x$  0,5373,  $y$  0,1291; [4  $\text{Cr}_{(3)}$  и 4  $\text{Co}_{(3)}$ ] статистически в 8 (j) с  $x$  0,3174,  $z$  0,250. Атомы 2  $\text{Co}_{(1)}$ , 4  $\text{Cr}_{(1)}$ , 8  $\text{Co}_{(2)}$  и 8  $\text{Cr}_{(2)}$  образуют плоские «слои»  $z = 0$  или  $z/2$ , атомы [4  $\text{Cr}_{(3)}$  и 4  $\text{Co}_{(3)}$ ] — слои с  $z = c/4$  или  $3c/4$ ; последние атомы расположены точно друг над другом. Распределение атомов в структуре  $\sigma$ -фазы Co—Cr имеет некоторые общие черты с распределением в структурах  $\sigma$ -фаз систем Mn—Mo, Fe—Cr, Fe—Mo. П. К.

**70954. Отклонения от закона Вегарда. Фридель (Deviations from Vegard's law. Friedel J.), Philos. Mag., 1955, 46, № 376, 514—516 (англ.)**

Определена величина, зависимость отклонения параметров бинарных твердых р-ров от закона Вегарда при учете сжимаемости атомов компонентов. Автор считает, что наблюдаемые отклонения от закона Вегарда частично обусловлены различной сжимаемостью атомов р-рителя и растворенного в-ва. Дано значение для фактора  $P$ , учитывающего сжимаемость атомов и различие в их радиусах. Применение фактора  $P$  была проверена на Al-, Cu-, Ag- и Au-богатых сплавах. Автор отмечает некоторые несовпадения расчетных данных с эксперим. результатами. Н. С.

**70955. Рентгенографическое исследование межатоминого взаимодействия в твердых растворах на основе никеля. Курдюмов Г. В., Травина Н. Т., Пробл. металловед. и физ. металлов, сб. 4, 1955, 402—407 См. РЖМех, 1956, 659.**

**70956. Ковалентные связи в интерметаллических соединениях. Янделли (Legami covalenti nei composti intermetallici. I composti PrGe e CaGe. Iandelli Aldo), Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1955, 19, № 5, 307—313 (итал.)**

Рентгенографически исследованы соединения PrGe (II) и CaGe (II). Из рентгенограмм колебаний в излучении  $\text{Cu-K}\alpha$  и порошкограмм в излучении  $\text{Fe-K}\alpha$  определены параметры решетки: I  $a$  4,465,  $b$  11,076,  $c$  4,056 кХ,  $V_{\text{изм}}$  6,78;  $n = 4$ ; ф. гр.  $\text{Cmcm}$ ; II  $a$  4,556,  $b$  10,815,  $c$  3,997 кХ, изоморфно I. Атомы Ge и Pr (или Ca) занимают 4-кратные положения: I  $y_{\text{Ge}}$  0,074;  $y_{\text{Pr}}$  0,359; II  $y_{\text{a}}$  0,076;  $y_{\text{Ge}}$  0,362. Каждый атом Ge имеет 2 ближайших соседа на расстоянии (в кХ) 2,63 (2,60) и окружен 4 атомами Pr (Ca) на расстояниях 3,11 (3,11), и одним атомом Pr (Ca) на расстоянии 3,14 (3,12). Е. Н.



**70957. Структура ромбоэдрической фазы  $T$  (NiCuAl).** Баун (The structure of rhombohedral  $T$  (NiCuAl). Bown M. G.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 1, 70—74 (англ.)

Сплавы Al с Ni и Cu, состав которых находится в области гомогенности фазы  $T$  (57,5—64 ат. % Al, 5,5—10 ат. % Ni), состоят из двух форм кристаллов  $T_1$  и  $T_2$ . Форма  $T_1$  обладает ромбоэдрич. структурой (ф. гр.  $R\bar{3}m$  или  $R\bar{3}m$ ) с  $a$  13,53 Å,  $\alpha$  17°27' (гексагональная ячейка:  $a$  4,105±0,001,  $c$  39,97±0,01 Å); состав NiCuAl<sub>7</sub>,  $\rho_{\text{изм}}$  4,4,  $\rho_{\text{рент}}$  4,3. Структура родственна типу CsCl:  $a_{\text{гекс}} \approx \sqrt{2}a'$ ,  $c_{\text{гекс}} \approx 8\sqrt{3}a'$ , где  $a'$  — ребро малой элементарной ячейки типа CsCl. Ромбоэдрич. ячейка  $T_1$  состоит из 8 малых ячеек, расположенных вдоль тройной оси. Положения атомов Al и M (Cu, Ni) чередуются; 2 положения M в идеальной структуре не заняты (Al<sub>(1)</sub> — Al<sub>(2)</sub> M<sub>(2)</sub> Al<sub>(3)</sub> Al<sub>(4)</sub> M<sub>(4)</sub> Al<sub>(5)</sub> M<sub>(4)</sub> Al<sub>(4)</sub> M<sub>(3)</sub> Al<sub>(3)</sub> M<sub>(2)</sub> Al<sub>(2)</sub> — Al<sub>(1)</sub>). Параметры  $z$  равны: Al<sub>(1)</sub> 0; Al<sub>(2)</sub> ±0,1255; Al<sub>(3)</sub> ±0,2515; Al<sub>(4)</sub> ±0,3800; Al<sub>(5)</sub> 0,5000; M<sub>(2)</sub> ±0,1900; M<sub>(3)</sub> ±0,3145; M<sub>(4)</sub> ±0,4380. Наблюдаемые интенсивности лучше всего согласуются с рассчитанными, если принять, что положения M<sub>(2)</sub>, M<sub>(3)</sub> и Al неполностью заняты атомами (дефект 3,2, 15 и 12,5% соответственно). Межатомные расстояния (в Å): Cu—Ni—Al 12,32—2,62; Al—Al 2,76—3,02; (Cu, Ni)—(Cu, Ni) 2,79—3,02; они близки к расстояниям у NiAl и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Число валентных электронов на малую ячейку фазы  $T_1$  близко к 3,0 (как у NiAl и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>). Структура типа  $T_1$  свойственна тройному соединению в системе Cu—Zn—Al (Cu<sub>2</sub>ZnAl<sub>7</sub>—Cu<sub>6</sub>Zn<sub>2</sub>Al<sub>6,5</sub>). Куб. форма  $T_2$  ( $a$  14,6 Å; Лауэ-симметрия  $m\bar{3}m$ ) характеризуется элементарной ячейкой, состоящей из 125 ячеек типа CsCl; сверхструктура обусловлена упорядоченным размещением незанятых положений. П. К.

**70958. О существовании фаз типа  $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , содержащих трехвалентный хром.** Бриси, Бурдесе (Sull'esistenza di fasi del tipo  $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Brisi Cesare, Burdese Aurelio), Atti Accad. sci. Torino. Cl. sci. fis. mat. natur., 1952—1953, 87, № 1, 57—62 (итал.)

Путем нагревания смесей чистых ферритов, окисей соответствующих щел.-зем. металлов и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при  $t$  1200° были получены гексагональные кристаллы  $\text{BaO} \cdot 6(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  и  $\text{SrO} \cdot 6(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  с молекулярным соотношением  $\text{Cr} : \text{Fe} \leq 1$ . С увеличением кол-ва Cr, введенного в феррит, понижается точка Кюри полученного ферромагнитного соединения, линейно уменьшаются параметры его решетки  $a_0$  и  $c_0$  и постепенно увеличивается соотношение  $a_0 : c_0$ . Приводятся данные рентгенографич. исследования  $\text{SrO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Попытки получения чистых хромитов Sr и Ba, а также смешанных феррито-хромитов с соотношением  $\text{Cr} : \text{Fe} > 1$  не дали положительных результатов. Б. К.

**70959. Рентгеноструктурное исследование твердых растворов NaCl-CaCl<sub>2</sub>. II. Структуры пластинчатых зон {111} и {310}.** Судзуки (X-ray studies on the structures of solid solutions NaCl-CaCl<sub>2</sub>. II. Structures of {111} and {310} plate-zones. Suzuki K. J. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, № 9, 794—804 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1955, 23199, часть I, 48330), исследуя диффузное рассеяние рентгеновских лучей от монокристаллов твердых р-ров NaCl-CaCl<sub>2</sub>, было обнаружено направленное распределение интенсивности вдоль плоскостей {111} и {310}. Для объяснения этого автор предполагает существование некоторых пластинчатых образований, кристаллич. структура которых характеризуется сверхструктурным периодом, образованным ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и вакансиями положительных ионов  $\text{Na}^+$  или  $\text{Ca}^{2+}$ . Даны вероятные модели строения пластинчатых зон {111} и {310}, для

которых найдено удовлетворительное колич. совпадение наблюдаемых и рассчитанных значений направленного распределения интенсивностей. Г. Г.

**70960. О структурах гексафтороцирконатов и гексафторогафнатов.** Бодэ, Тейфер (Über Strukturen von Hexafluorozirkonaten und Hexafluorhafnaten. Bode Hans, Teuffer Günther, Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 283, № 1—6, 18—25 (нем.)

Проведено рентгенографич. исследование строения солей гексафтороцирконатов (I) и гексафторогафнатов (II), которым может быть приписана общая ф-ла  $\text{A}_2\text{BF}_6$  ( $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}, \text{K}; \text{B} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ). Установлено, что Rb- и Cs-соли кристаллизуются в ромбоэдрич.  $\text{K}_2\text{GeFe}_2$ -типе, ф. гр.  $R\bar{3}m1$ ,  $\text{NH}_4$ -Tl-соли — в ромбич. (псевдогексагональной) симметрии, ф. гр.  $Pnma$  и K-соли в ф. гр.  $Cmcm$ . Для указанных соединений определены параметры кристаллич. решеток и положения атомов. Из двумерного синтеза Фурье  $\rho(100)$  определены межатомные расстояния в IRb и Cs. По характеру построения структуры I и II делятся на два типа: 1) группировка комплекса  $\text{BF}_6$  является замкнутой; 2) комплекс  $\text{BF}_6$  имеет форму печочки. Структуры щел. солей с большими катионами ( $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$ ) принадлежат к 1-му типу. Катионы окружены 12 атомами F. K-соли принадлежат ко 2-му типу. Атомы F находятся в углах координационного полиэдра. 4 атома F, расположенные друг против друга и геометрически образующие трапецию, принадлежат при этом соседним центральным атомам. Атомы K окружены на несколько различных расстояниях 9 атомами F. Гафнаты изотипны соответствующим цирконатам и обладают почти одинаковой величиной постоянных решеток. Отмечается разница между экспериментально полученными и рассчитанными молекулярными объемами, особенно у K-солей и отчасти у Tl- и  $\text{NH}_4$ -солей. Удовлетворительное совпадение обнаружено только у Rb- и Cs-солей. Авторы считают, что на молекулярный объем влияет координационное число центрального атома. В. С.

**70961. Структура и валентности  $\text{VCeO}_4$ .** Дюриф (Structure et valences de  $\text{VCeO}_4$ . Durif A.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 5, 471 (франц.)

Соединение  $\text{VCeO}_4$ , полученное окислением  $\text{VCeO}_3$ , имеет тетрагональную структуру типа  $\text{ZrSiO}_4$ . Из порошковых данных определены параметры:  $a$  7,39,  $c$  6,50,  $\rho_{\text{рент}}$  4,74,  $n = 4$ , ф. гр.  $14/amd$ . Положения атомов: 4 Ce в 4 (a); 4 V в 4 (b), 16 O в 16 (h). В этом соединении Ce 3-валентен и V 5-валентен. Автор предполагает, что ионный радиус Ce больше радиуса  $\text{Ps}^{3+}$ , так как объем  $\text{VCeO}_4$  (355 Å<sup>3</sup>) больше объема  $\text{VPrO}_4$  (341 Å<sup>3</sup>). В. Г.

**70962. Окенит и неокит (новый минерал).** Гард, Тейлор (Okenite and neokite (a new mineral). Gard J. A., Taylor H. F. W.), Mineral Mag., 1956, 31, № 232, 5—20 (англ.)

Впервые на образце из Бомбея определены параметры элементарной ячейки окенита  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I). Рентгенографически определен только параметр  $b$ , так как образец представлял собой волокнистый агрегат тончайших двойникованных кристаллов. Параметры  $a$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  приблизительно определены из электронограмм тонких спайных пластинок толщиной 25—250 Å (ориентировка которых в плоскости препарата устанавливалась по очертаниям, наблюдаемым в электронном микроскопе) и уточнены по дебаеграмме. Параметры решетки I:  $a$  9,84,  $b$  7,20,  $c$  21,33 Å,  $\alpha$  90,0°,  $\beta$  103,6°,  $\gamma$  111,5°,  $n = 9$ , удлинение по оси  $b$ , спайность по (001). На основании гониометрич. измерений и оптич. свойств установлена принадлежность I к триклинной сингонии. I образует полисинтетич. двойники по (001), причем толщина отдельных кристаллич. индивидуумов всего в несколько раз превосходит размеры элементарной ячейки. Полученные данные хорошо согласуются с гониометрич.



измерениями монокристаллов I из типичных месторождений. Установлено, что минерал из Крестмора (Калифорния), ранее описанный как I (Eakle A. S., Bull. Dept. Geol. Univ. California, 1917, 10, № 19, 327), является новым минералом, того же состава, что и I, но с другой элементарной ячейкой:  $a$  7,60,  $b$  7,32,  $c$  9,86 Å,  $\alpha$   $111^\circ 48'$ ,  $\beta$   $86^\circ 12'$ ,  $\gamma$   $103^\circ 54'$ ,  $n = 3$ , удлинение по оси  $b$ , спайность по (100). Минерал назван неокитом (II) из-за сходства с I. II обладает кажущимся прямым оптич. погасанием (вследствие тонкого полисинтетич. двойникования), низким двупреломлением,  $n_{\text{ср}} = 1,535$ . При прокаливании I и II получен агрегат кристаллита и воластонита, причем последний сохраняет ориентировку исходного минерала по оси  $b$ . Приведено сравнение порошграмм I, II и воластонита.

В. А. 70963. Кристаллическая структура минералов группы воластонита. I. Структура ксонотлита. Мамедов Х. С., Белов Н. В., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, 85, № 1, 13—38

Излагаются результаты рентгенографич. исследования кристаллич. структуры минерала ксонотлита  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 = 3\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а также  $5\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (содержание  $\text{H}_2\text{O}$  переменн). При исследовании использовались методы Вейссенберга и вращения на излучении  $\text{Mo-K}_\alpha$ . Из-за тонковолокнистого строения минерала рентгенограммы были получены лишь при вращении вокруг оси иглочек — оси  $b$ . Параметры решетки:  $a$  16,50,  $b$  7,32 (с псевдопериодом  $b' 3,66$ ),  $c$  7,03 кХ,  $\beta$   $90^\circ$ ;  $n = 4$ , ф. гр.  $P2_1/a$ . Знаки амплитуд  $F_{\text{хол}}$  были определены с помощью неравенств Харкера и Каспера и статистич. равенства Захаряна. На основании проекции электронной плотности  $\rho(xz)$ , а также с учетом очевидной аналогии ксонотлита с куспидином и тилленом (РЖХим, 1953, 4306 1956, 9114) разработана модель структуры, подвергшаяся последовательному уточнению (условные проекции). Основой структуры ксонотлита являются колонки из соединенных противоположными ребрами Са-октаэдров, тянущиеся вдоль оси  $b$ . В октаэдрах находится лишь  $1/3$  атомов Са, остальные атомы Са размещены в тригональных призмах, соединенных по ребрам в колонки, расположенные с обеих сторон колонок из Са-октаэдров по двойной оси. Колонки из октаэдров и призм, соединяясь, образуют слои, параллельные плоскости (001). Для структуры ксонотлита характерен новый тип кремнекислородного радикала в виде цепочек (ленты) состава  $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ , протянутых параллельно колонкам из октаэдров и призм. Расстояния Si — O в тетраэдрах 1,54—1,63 кХ, длина ребер Si-тетраэдров 2,52—2,60 кХ. Расстояния Са — O в октаэдрах и призмах колеблются в пределах 2,34—2,60 кХ. Структурные особенности ксонотлита хорошо объясняют волокнистость и обе спайности минерала.

Ю. П. 70964. Ферромагнитные титаномагнетиты и ильмениты. I. Исследование оптическое, рентгенокристаллографическое, химическое. II. Исследование магнитных свойств. Шевалье, Боляфа, Матье (Titanomagnétiques et ilménites ferromagnétiques. I. Étude optique, radio-cristallographique, chimique. II. Étude des propriétés magnétiques. Chevallier R., Bolfa J., Mather J. S., Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, 78, № 4—6, 307—346; № 7—9, 365—399 (франц.))

I. Изучены в-ва переходного ряда  $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Рентгеновским методом показано, что они являются спинными трех типов:  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  (I),  $y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-y)\text{FeTiO}_3$  (II) и  $z\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-z)\text{FeTiO}_3$  (III). Измерены их плотности, составлена диаграмма состав-свойства. Хим. и рентгеновский анализы показали, что природные минералы вулканич. происхождения — титаномагнетиты и железистые ильмениты — представляют собой смешанные кристаллы, составленные из в-в указанных типов с частичным замещением  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$ ,

$\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ . Содержание  $\text{TiO}_2$  в природных образцах титаномагнетитов 20%, в ильменитах 40%. Измерена отражательная способность минералов для различных длин волн. Определены точки Кюри и максим. намагничивание, как функции состава.

С. Б. II. Исследованы магнитные свойства ряда синтетич. и натуральных титаномагнетитов (ТМ) и ильменитов. Т-ра Кюри и намагниченность насыщения при  $20^\circ$  ( $\sigma_\infty$ ) синтетич. образцов II (см. часть I) определяются лишь конц-ией с магнетита — обе убывают с уменьшением  $c$ . Природные монокристаллич. ТМ по своему составу близки либо к I, либо к II с частичной заменой  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ . Магнитные свойства определяются лишь конц-ией  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Это дает возможность с помощью магнитных измерений определять содержание ТМ в породе. Исследованы синтетич. образцы ильменитов с общей ф-лой  $z\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-z)\text{FeTiO}_3$ . Феррильмениты ( $0 < z < 1/3$ ) — ферромагнетики,  $\sigma_\infty$  которых растет с  $z$ . В титаномагнетитах ( $2/3 < z < 1$ ), наоборот, спонтанная намагниченность отсутствует. В промежуточном интервале ( $1/3 \leq z < 2/3$ ) образцы представляют гетерогенные смеси феррильменитов с титаномагнетитами. Намагниченность их плавно убывает с т-рой — определенная т-ра Кюри отсутствует. Это же характерно для богемских изеритов. Магнитные свойства последних не определяются однозначно их хим. составом. По-видимому, при одном и том же составе возможны несколько способов распределения катионов в решетке.

Ш. К. 70965. Ориентировочная структура бис-бензонитрилхлорида палладия. Холден, Бензигер (Partial structure of bisbenzonitrile palladium chloride. Holden J. R., Baenziger N. C., Acta crystallogr., 1956, 9, № 2, 194—195 (англ.))

Бис-бензонитрилхлорид палладия  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  является промежуточным продуктом получения этиленового комплекса, исследованного ранее (РЖХим, 1956, 42405). Параметры решетки:  $a$  5,79,  $b$  8,45,  $c$  8,71 Å,  $\alpha$   $117,4^\circ$ ,  $\beta$   $92,9^\circ$ ,  $\gamma$   $95,0^\circ$ ,  $n = 1$ , ф. гр.  $P\bar{1}$ . Атом Pd находится в начале координат. Из проекций Фурье (100) и (111) найдены атомы Cl в положениях:  $x$  0,124,  $y$  0,792,  $z$  0,084. Расстояние Pd — Cl равно 2,35 Å. Атомы молекул  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  не разрешены в проекции, но видно, что эти молекулы расположены в транс-положении относительно друг друга и атом N в них обращен к атому Pd.

Е. Ш. 70966. Ион гидроксония как структурный элемент решетки. Халла, Тассель (Hydroxoniumion als Gitterbaustein. Halla Franz, Tassel René v. a.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 4, 80 (нем.)

Ранее (Hendricks St. B., Amer. Mineralogist, 1937, 22, 773) установлена изотипность структуры ромбоэдрич. К-ярозита  $1/2[\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  с синтетич. продуктом с хим. ф-лой  $1/2[3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  (I). Автор считает, что переход К-ярозита в I осуществляется замещением иона  $\text{K}^+$  на ион  $(\text{H}_3\text{O})^+$ , а не на молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ , как это было указано ранее (см. ссылку выше).

Г. Г. 70967. О поведении метакеолина по отношению к вольфрамату натрия. Зальфельд (Über das Verhalten von Metakaolin gegenüber Natrium-Wolframat. Salfeld Horst), Neues Jahrb. Mineralogie. Monatsch., 1955, № 9, 207—212 (нем.)

Изучено взаимодействие метакеолина (МК) с  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в интервале 500—1000°. Установлено, что МК препятствует плавлению  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в точке его плавления ( $702^\circ$ ). При нагревании очищенного каолинита, смешанного с  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , до 500—700° кристаллич. решетка каолинита разрушается и образуется МК, взаимодействующий с  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . При этом в р-ции участвует только  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с образованием соединения  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ . При 700° в р-цию входит  $\text{SiO}_2$  и образуется в-во, показывающее изотипию с минералом нозеаном с заменой группы  $\text{SO}_4$  на  $\text{WO}_4$ , состава  $\text{Na}_6[\text{WO}_4(\text{Si}_4\text{Al}_6\text{O}_{24})]$ . Кристаллы полученного соединения относятся

к куб. сингонии с  $a$  9,16 кХ, ф. гр.  $P\bar{4}3m$ , имеют форму кубоктаэдра; показатель преломления оптически изотропного кристалла  $n = 1,490$ . В интервале 800—1000° нозеан разлагается с образованием нефелина с параметрами решетки:  $a$  9,99,  $c$  8,35 кХ и показателями преломления:  $n_p = 1,526$  и  $n_m = 1,522$ . При нагревании  $>1000^\circ$  дальнейших процессов не происходит. Автор предполагает, что  $SiO_2$ , содержащаяся в МК, еще сохраняется в слоях  $Si-O$  каолинита, полное разрушение которых происходит только при высоких  $t$ -рах. Полученный синтетич. нефелин имеет несколько меньшие размеры элементарной ячейки и большие величины показателей преломления, чем натуральный нефелин, содержащий, кроме Na, некоторое кол-во K. Для объяснения схемы р-ции рассматривается вопрос об отношении  $Si:Al$  в МК. Л. Ш.

**70968. О палыгорскитах и их кристаллическом строении. Франк-Каменецкий В. А., Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 359—366**

Приведены крит. замечания по поводу выводов С. Г. Дромашко (РЖХим, 1955, 25667) о слоистом характере структуры палыгорскитов и о их промежуточном положении между тальком и пиррофилитом. Показано, что приведенный в статье С. Г. Дромашко фактик. материал недостаточен для решения этих вопросов и что эти данные не могут опровергнуть ранее высказанных предположений (Bradley W. F., Amer. Mineralogist, 1940, 25) о амфиболоподобном (ленточном) характере структуры палыгорскитов. Не обосновано, по мнению автора, и наличие в этом случае изоморфной смеси в ряду тальк-пиррофилит. Указывается, что для решения вопроса о кристаллич. строении и изоморфизме минералов группы палыгорскита необходимы новые структурные исследования. В. Ф.-К.

**70969. Проблема стюартиита. Тениссон (Das Stewartit-Problem. Tennyson. Chtr.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 6, 128—129 (нем.)**

Приведены результаты оптич., морфологич. и рентгенографич. исследований стюартиита, который был ранее описан как предположительно триклинный водн. Мп-фосфат (Schaller W. T., J. Wash. Acad. Sci., 1912, 2, 143). Исследовались хорошо образованные, коричневатожелтые до зеленоватожелтых кристаллы из полевых патахтов перматитов. На основании микрхим. определений автор считает, что наиболее вероятной ф-лой стюартиита является:  $MnFe_2^{3+}[(OH)(PO_4)]_2 \cdot 8H_2O$ . Показатели преломления:  $n_g$  1,681,  $n_m$  1,653,  $n_p$  1,612;  $n_g \wedge$  с  $58^\circ$ ,  $n_m \wedge$  с  $32^\circ$ ,  $n_p \parallel b$ ;  $2V_{выч}$   $(-)$   $77^\circ$ . Кристаллы табличатые по (010), симметрия  $2/m$ ;  $a_0:b_0:c_0=0,1181:1:0,1694$ ,  $\beta$   $109^\circ 48'$ . Формы, установленные в результате измерения 14 кристаллов: {010}, {110}, {140}, {150}, {160}, {170}, {1.10.0}, {1.11.0}, {1.12.0}, {011}, {021}, {041}, {051}, {101}, {151}, {1.10.2}, {3.10.2}, {3.15.2}. Параметр решетки определены методом качания:  $a$  7,17,  $b$  60,8,  $c$  10,41 Å,  $\rho$  2,466,  $n = 12$ . Приведены данные по межплоскостным расстояниям и интенсивностям по порошкам, снятым в излучении  $FeK_\alpha$ . Ю. П.

**70970. Аллевардит — гидрофильный двухслойный минерал из группы слюд. Бриндли (Allevardite, a swelling doublelayer mica mineral. Brindley G. W.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 1—2, 91—103 (англ.)**

Приводятся результаты рентгенографии, исследования минерала аллевардита. Изучены следующие образцы минерала: природные, воздушно-сухие в форме чешуек (I), нагретые в течение 24 час. при  $560^\circ$  (II) и  $900^\circ$  (III), обработанные HCl (IV), насыщенные этиленгликолем (V). Интенсивности отражения оценивались ионизационным методом; проведены односторонние синтезы электронной плотности  $\rho(z)$ ; знаки  $F_{00l}$  определены на основании ранее предложенной модели строения минерала (Caillière S. и др., Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1950, 73,

193—201). Определены параметры с решеток (в Å): I 24, 62; II 19,24; III 19,38; IV 22,00; V 26,47. Приведены значения параметров  $z$  атомных слоев в структурах I, II, V. В структуре I ячейки разбиваются двумя слоями  $H_2O$ , сосредоточенными около  $c/2$ . Значительно большие расстояния между слоями  $H_2O$  в I по сравнению со структурой минерала вермикулита объясняются тем, что в аллевардите между указанными слоями отсутствуют катионы.

**Ю. П. 70971. Неупорядоченная структура кристаллического циклогексаноксима. Окая, Симода, Нитта (Disordered structure in crystalline cyclohexanoxime. Okaya Yoshiharu, Shimada Akira, Nitta Isamu), Bull. Chem. Soc., Japan, 1956, 29, № 1, 210—212 (англ.)**

Исследовались кристаллы циклогексаноксима  $C_6H_{10}NOH$ , принадлежащие к гексагональной сингонии:  $a$  12,18,  $c$  8,10 Å,  $n=6$ , ф. гр.  $P6_3$ . Из проекции функции Паттерсона на плоскость (0001) найдено, что молекулы связаны в тримеры водородными связями  $OH \dots N$  с расстоянием  $O \dots N$  2,75 Å. Тримеры образуют плотнейшую гексагональную упаковку. Существованием тримеров в  $p$ -ре объяснены аномалии мол. веса в  $p$ -ре. Размытость рефлексов типа  $hkl$  авторы объясняют неполной упорядоченностью упаковки молекул. Они предполагают, что устойчивые креслообразные молекулы могут существовать в виде энантиомерных форм, которые в различных сочетаниях, соединяясь в тримеры, дают неполную упорядоченность по  $z$ -оси. В. П.

**70972. Кристаллическая структура тримера диметилфосфинборина. Гамильтон (The crystal structure of dimethylphosphinoborane trimer. Hamilton Walter C.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 4, 199—206 (англ.)**

Проведено полное рентгеноструктурное исследование кристаллов диметилфосфинборина  $[(CH_3)_2PBH_2]_3$  с целью подтверждения ранее установленной (РЖХим, 1955, 13777) структуры, состоящей из 6-атомного кольца с 6 эквивал.  $P-B$  связями. Параметры решетки:  $a$  11,16,  $b$  13,16,  $c$  10,53 Å,  $\rho_{изм}$  0,94—0,96,  $\rho$  0,95,  $n = 4$ , ф. гр.  $R\bar{3}m$ . Интенсивности 1210 отражений ( $\sin \theta \leq 0,886$ ) определены визуально из рентгенограмм, снятых в эквинаклонной камере Вейсберга на излучении  $CuK_\alpha$  и  $MoK_\alpha$ . Приблизительная структура найдена из трехмерного синтеза Паттерсона и уточнена применением методов наименьших квадратов и разностных проекций. Молекула имеет циклогексаноподобное кольцо с чередующимися атомами  $P$  и  $B$ ; к каждому атому  $P$  присоединены две  $CH_3$ -группы, к каждому атому  $B$  — 2 атома  $H$ . Средние длины связей (в Å) и валентные углы:  $P-B$  1,93;  $P-C$  1,83;  $P-B$  112,2;  $B-P$  118,1;  $C-P-C$  100,4;  $B-P-C$  109,1°. Г. Г.

**70973. О структуре сим-тетра-трет-бутилгексаксасиламантана  $[(CH_3)_3CSi]_6O_6$ . Шваб, Грабмайер, Зиммер (Über die Struktur des sym. Tetra(t)butylhexoxasilamantans  $[(CH_3)_3CSi]_6O_6$ . Schwab G.-M., Grabmaier J., Simmler W.), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, 6, № 5—6, 376—380 (нем.)**

Проведено рентгенографич. исследование поликристаллов сим-тетра-бутилгексаксасиламантана или  $[(CH_3)_3CSi]_6O_6$ , названного так по аналогии с адамантаном  $(CH_3)_6C_{10}$ . Рентгенограмма была проиндиферирована в тетрагональной, грациентрированной ячейке с параметрами  $a$  13,37,  $c$  14,71 Å,  $c/a = 1,10$ ,  $n = 4$ . Рентгенограмма  $[(CH_3)_3CSi]_6O_6$  сходна с рентгенограммой уротропина  $N_4(CH_2)_6$ , хотя кристаллы  $[(CH_3)_3CSi]_6O_6$  не принадлежат к куб. симметрии. Для другого аналога адамантана  $(CH_3)_6C_{10}$  была найдена моноклинная ячейка (Fredga A., Hagg G., Nygardh B., Ark. Kem., Mineralog. Geol., 1947, B25, 8). Из соотношения объемов элементарных ячеек  $(HC)_6S_6$  (сообщение А. Фредга на Международном конгрессе в Цюрихе с 21 по 27 июля 1955 г.) и  $[(CH_3)_3CSi]_6O_6$  вы-

числен объем одной *трет*-бутилгруппы  $V = 140 \text{ \AA}^3$ , что находится в удовлетворительном согласии со значением Билца  $V = 120 \text{ \AA}^3$  (Biltz W., *Raumchemie der festen Stoffe*, 1934, 303 f). Е. Ш.

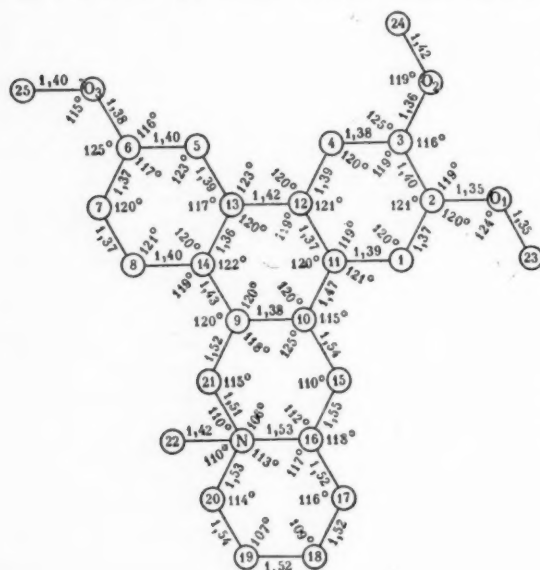
70974. Рентгеноструктурное исследование индиго и тиюиндиго. Грибова Е. А., Жданов Г. С., Гольдер Г. А., Кристаллография, 1956, 1, № 1, 53—60. Более подробное изложение ранее опубликованных результатов рентгеноструктурного исследования кристаллов индиго и тиюиндиго (РЖХим, 1956, 3223). Г. Г.

70975. Определение элементарной ячейки и симметрии кристалла раувольсана. Рай (Cell dimension and symmetry determination of Rauwolfscane crystal. Ray Lila bati, Miss), Sci. and Culture, 1955, 20, № 10, 507—510 (англ.)

Проведены рентгенографич. и гониометрич. измерения кристалла раувольсана,  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (см. РЖХим, 1955, 31739) (т. пл.  $157^\circ$ ). Из рентгенограмм вращения на излучении  $\text{Cu-K}\alpha$  определены параметры решетки:  $a$  7,1,  $b$  12,1,  $c$  23,4 Å;  $\rho_{\text{изм}}$  1,13;  $n=4$ ; кристалл принадлежит к ромбич. классу симметрии. В. Г.

70976. Прямое определение структуры молекулы иодметилата D, L-изокриптолеурина. Фридриксон, Матисон (A direct determination of molecular structure: D, L-isocryptopleurine methiodide. Fridrichsons J., Mathieson A. McL.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 12, 761—772 (англ.)

Рентгенографически проведено прямое определение молекулярной и кристаллич. структуры иодметилата



DL-изокриптолеурина  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}$ , являвшегося производным алкалоида криптолеурина. Параметры решетки:  $a$  9,95,  $b$  24,2,  $c$  9,95 Å,  $\beta$   $112^\circ$ ,  $\rho_{\text{изм}}$  1,54,  $\rho_{\text{рент}}$  1,548,  $n=4$ , ф. гр.  $P2_1/n$ . Координаты атома J определены из проекций Паттерсона  $P(y, z)$  и  $P(x, y)$  и уточнены при помощи проекции электронной плотности. Затем при помощи обобщенных проекций (Cochran W., Dyer H. B., Acta crystallogr., 1952, 5, 634) определены координаты легких атомов. Среднее межатомное расстояние C—C в бензольном кольце 1,39 Å, в алифатич. 1,53 Å, расстояние C—O 1,38 Å, C—N 1,50 Å, точность определения длин связей  $\sim 0,05 \text{ \AA}$ . Молекула приблизительно пло-

ская. Упаковка молекул определяется их плоской формой и расположением анионов иода. Миним. расстояние J—C 3,96 Å, остальные касания иод-молекула и молекула-молекула происходят на нормальных расстояниях. В. П.

70977. Структура индигоидных красителей. I. Рентгенокристаллографическое исследование. Техника и методы. II. Кристаллическая структура селеноиндиго. III. Кристаллическая структура тиюиндиго. IV. Кристаллическая структура индиго. V. Сравнение структур индиго, тиюиндиго и селеноиндиго. Эллер (Structure de colorants indigoides. I. Etude radiocristallographique. Techniques et méthodes. II. Structure cristalline du sélénio-indigo. III. Structure cristalline de l'indigo. IV. Structure cristalline du thio-indigo. V. Comparaison des structures de l'indigo, du thio-indigo et du sélénio-indigo. Eller Hélène, von), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1426—1429; 1429—1433; 1433—1438; 1438—1444; 1444—1449 (франц.)

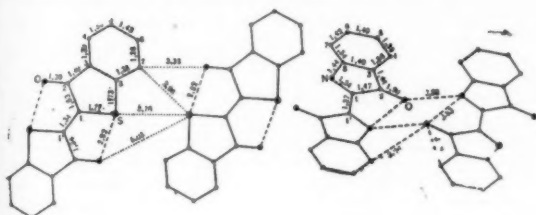
I. Кристаллы индиго, тиюиндиго и селеноиндиго получены сублимацией при 290, 280 и  $270^\circ$ , соответственно. Индиго и тиюиндиго получены в виде 2 форм, селеноиндиго — в виде 3 форм. Периоды решеток измерены из рентгенограмм вращения и Вейсберга. Установлена принадлежность всех кристаллов, за исключением селеноиндиго III (триклинная сингония), к моноклинной сингонии (ф. гр.  $P2_1/c$ ). На основании наличия 2 молекул в элементарных ячейках установлена *транс*-конфигурация молекул всех указанных соединений. Из сравнения размеров элементарных ячеек предположен изоморфизм индиго I и селеноиндиго I, а также тиюиндиго II и селеноиндиго II. Интенсивность отражений определена из рентгенограмм Вейсберга, снятых на излучении  $\text{Cu-K}\alpha$ . Учитывались, кроме обычных факторов, для экваториальных слоев линий также поправки на вращение (Warren B. E., Fankuchen I., Rev. Scient. Instrum., 1941, 12, 90). Для подсчета проекций и сечений Паттерсона, электронной плотности, а также разностного ряда применен гармонич. фотосумматор. При помощи последнего определены также знаки структурных амплитуд  $F_{hkl}$  (Eller G., von, C. r. Acad. sci., 1951, 232, 1122, 2333). Атомные факторы подсчитаны с учетом температурных поправок ( $10^{-16} \text{ см}^2$ ); для C 3,28; S 4,16; Se 3,13.

II. Исследована структура селеноиндиго I. Параметры решетки:  $a$  9,09,  $b$  5,92,  $c$  13,40 Å,  $\beta$   $113^\circ$ ,  $\rho_{\text{изм}}$  1,91,  $\rho_{\text{рент}}$  1,90,  $n=2$ , ф. гр.  $P2_1/c$ . Положение атома Se найдено из проекции Паттерсона, уточнение которого и определение координат других атомов производилось из проекций электронной плотности  $10l$  и  $0kl$ . Все атомы Se лежат в плоскости, описываемой уравнением:  $0,2274Z - 0,6977Y + X = 0,188$ ; оси  $OY$  и  $OZ$  параллельны  $b$  и  $c$ , ось  $OX$  перпендикулярна осям  $OY$  и  $OZ$ . Нормаль к плоскости образует угол  $56^\circ$  с осью  $OY$ ,  $36^\circ$  с осью  $OX$  и  $79^\circ$  с осью  $OZ$ . Укорочение расстояния Se—O внутри молекулы (3,20 Å) и между молекулами (2,99 Å) по сравнению с суммой их радиусов (3,40 Å) приводит автора к предположению о существовании взаимодействия между атомами Se и O. Подтверждена *транс*-конфигурация молекулы. Расстояние Se—C<sub>1</sub> соответствует ординарной связи, Se—C<sub>(8)</sub> — двойной.

III. Проведено рентгенографич. исследование структуры индиго методом проб. Параметры решетки:  $a$  9,24,  $b$  5,77,  $c$  12,22 Å,  $\beta$   $117^\circ$ ,  $\rho_{\text{изм}}$  1,48,  $\rho_{\text{рент}}$  1,48,  $n=2$ , ф. гр.  $P2_1/c$ . Из проекции Паттерсона  $hkl$  и сечения Паттерсона—Харкера, параллельного плоскости  $hkl$  на высоте  $b/2$ , определено в первом приближении положение плоскости молекулы  $x = \pm 1/2 y$ . Координаты атомов найдены из трех приближений проекций электронной плотности  $0kl$  и  $hkl$ . Плоскость молекулы описывается



ур-нием:  $0,0872 Z - 0,701 Y + X = 0,053$ . Нормаль к плоскости образует угол  $55^\circ$  с осью  $OY$  и углы  $35$  и  $86^\circ$  с осями  $OX$  и  $OZ$ . Водородная связь группы  $NH$  осуществляется, по мнению автора, как с атомом  $O$  соседней молекулы, так и с атомом  $O$  в той же молекуле.



IV. Проведено рентгенографич. определение структуры кристаллов тиониндго I. Параметры решетки:  $a$  7,91,  $b$  3,97,  $c$  20,41 Å.  $\beta$   $93^\circ$ ,  $\rho_{\text{изм}}$  1,56,  $\rho_{\text{рент}}$  1,59,  $n = 2$ , ф. гр.  $P2_1/c$ . Структура определена комбинированием методов тяжелого атома и проб. Из проекций Паттерсона и электронной плотности вдоль оси  $b$  найдены координаты атомов, которые были подтверждены четырьмя сечениями электронной плотности, параллельными  $OkI$  при  $x_{(1)} = 0,032$ ,  $x_{(2)} = 0,138$ ,  $x_{(3)} = 0,275$ ,  $x_{(4)} = 0,428$ . Атомы  $S$  в молекуле располагаются вблизи плоскости, определяемой ур-нием:  $0,318 X + 2,250 Y - Z = 0,0365$ . Нормаль к плоскости образует с осями  $OX$ ,  $OY$  и  $OZ$  углы соответственно:  $83$ ,  $25$  и  $66^\circ$ . Отмечается близость  $C_{(4)} - C_{(5)}$  (1,35 Å) к двойной связи, и  $C_{(1)} - C_{(2)}$  (1,53 Å) к ординарной связи, а также укорочение внутри молекулы связи  $S - O$  (2,82 Å) по сравнению с суммой радиусов (3,25 Å).

V. Сравняются структуры индиги и изатина, тиониндго и селениндиги и тифтена и отмечается сходство строения соответствующих молекул. Установлена транс-конфигурация молекул. Молекулы почти плоские: расстояния гетероатомов от средней плоскости, в которой лежат атомы  $C$ , увеличивается от 0,04 Å для индиги до 0,11 Å для селениндиги. Экспериментально найденное укорочение связи  $N - C_{(1)}$  для индиги и связей  $S - C_{(3)}$ ,  $(Se - C_{(8)})$ ,  $C_{(2)} - C_{(3)}$  и  $C_{(4)} - C_{(5)}$  для тио- и селениндиги автор объясняет мезомерией структур, приводящей к увеличению двосвязанности в указанных связях.

Г. Г.

70978. Получение электронномикроскопических снимков с толстых пленок окиси алюминия. Брукер, Вуд, Уолш (Electron micrographs from thick oxide layers on aluminium. Booker C. J. L., Wood J. L., Walsh A.), Nature, 1955, 176, № 4474, 222—223 (англ.) С помощью подтененных углеродных реплик в электронном микроскопе исследована структура наружной поверхности электрополированной  $Al$ -полоски, окисленной в 5%-ной хромовой  $k$ -те, а также поверхности поперечного среза пленки окиси  $Al$ , достигающей толщины  $>1\mu$ . На репликах с наружной поверхности окисной пленки видна равномерная пористая структура. На поверхности поперечного среза пленки окиси видны цилиндрич. поры, параллельные друг другу и расположенные перпендикулярно к поверхности раздела металл — окисел.

С. Я.

70979. Спектр комбинационного рассеяния кристаллического сульфата кадмия. Кришнан, Нараянан, (Raman spectrum of crystalline cadmium sulphate. Krishnan T. S., Narayanan P. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, A41, № 4, 121—124 (англ.) Изучен спектр комб. расс. кристаллов  $CdSO_4 \cdot 8H_2O$  при возбуждении  $\lambda$  2537 Å. Строение кристалла рассмотрено ранее (Lipson H., Proc. Roy. Soc. London, 1936, A156, 462). В спектре имеется 23 линии (в скобках относитель-

ная интенсивность): 45(2), 56(7), 64(7), 75(2), 89(2), 104(5), 124(4), 138(5), 170(2), 190(3), 219(5), 261(1) 331(3), 456(6), 462(5), 626(2), 1006(30), 1077(3), 1101(9), 1115(10), 1157(3), 3347(7), 3428(15)  $cm^{-1}$ . Две последние линии обусловлены колебаниями молекул кристаллизационной  $H_2O$ ; 8 линий принадлежат внутренним колебаниям иона  $SO_4$ : 456, 462 (454); 626 (622); 1006 (983); 1076, 1101, 1115, 1157 (1106)  $cm^{-1}$ . В скобках приведены частоты соответствующих вырожденных колебаний иона в свободном состоянии. В кристалле вырождение снимается полностью только для колебания 1106  $cm^{-1}$ . Характер линий внутренних колебаний ионов  $SO_4$  и линий  $H_2O$  показывает, по мнению авторов, что взаимодействие соседних ионов не ведет к большому искажению в расположении связей. 13 низкочастотных линий принадлежат к трансляционным колебаниям кристалла. Исследование изменений интенсивности линий в зависимости от ориентации кристалла в неполяризованном свете позволило авторам отнести линии 104, 138 и 219  $cm^{-1}$  к типу  $A_{1g}$  и линии 170, 190 и 331  $cm^{-1}$  к типу  $B_{1g}$ . К типу  $A_{1g}$  отнесены также колебания 462 и 3347  $cm^{-1}$ .

Л. Р.

70980. Индикатриса прозрачных неактивных кристаллов. Шредер (Über die Indikatrix durchsichtiger inaktiver Kristalle. Schröder Alfred), Neues Jahrb. Mineralogie Monatsh., 1954, № 9, 185—190 (нем.)

70981. Измененный метод Хоустона для расчета частот решетки. Хуан Жэнь-Линь (Revised Houston method for counting lattice frequencies. Hwang Jen-Lin), Phys. Rev., 1955, 99, № 4, 1098—1100 (англ.) Предложена модификация приближения Хоустона — Накамура для расчета частот решетки. Для случая поперечных колебаний двумерной решетки метод показал превосходное согласие с точным решением Бовера — Розенштока. По методу Хоустона интерполяция между линиями или плоскостями симметрии дает линии постоянной частоты внутри зоны Бриллюэна. В отличие от этого, здесь интерполяция не следует сферически-гармоническому приближению Хоустона, а дает линии особой формы, промежуточные между окружностями и прямыми в двумерном случае или сферами и плоскостями — в трехмерном. Для различных приближений в различных областях зоны Бриллюэна применяется способ Накамура.

К. Т.

70982. Коэзия твердого циклогексана в точке плавления. Бруни (La coesione del cicloesano solido al punto di fusione. Bruni Giordano), Idrocarburi, 1955, 4, № 2, 47—48 (итал.)

Определялась энергия коэзии твердого циклогексана в тройной точке ( $+5,97^\circ$ ). Найдено значение  $2586 \text{ г см}^{-2}$ .

В. Г.

70983. Об электронной плотности и энергии сцепления алюминия. Аванесян Т. Г., Сб. науч. тр. Ереванск. политехн. ин-т, 1956, № 10, 9—13

По мнению автора, выводы о том, что металлич. кристаллы состоят из ионов одинаковых зарядов, находятся в противоречии с многообразием свойств металлов, зависящих от электронных переходов. Сложная структура спектральных линий атомов щел. металлов указывает на различие в энергетич. состояниях ионов. Исходя из известных межатомных расстояний, показано, что в решетке металлич.  $Al$  вершины куба заняты ионами  $Al^{2+}$ , а центры граней — ионами  $Al^{3+}$ . Вычисленная из такого предположения электронная плотность и энергия сцепления ионов согласуются с эксперим. данными. Аналогичные расчеты дают весьма удовлетворительные результаты для щел. и щел.-зем. металлов, а также для  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $Sc$ ,  $Tl$ ,  $La$ ,  $Zr$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ .

С. Б.

70984. О спектре частот кристаллической решетки. Метод приближенного решения интегрального уравнения для спектра частот. Перетти (Sur le spectre de fréquence d'un réseau cristallin. Méthode de résolution approximative de l'équation intégrale du spectre de fréquence. Peretti



t i J e a n), С. г. Acad. sci., 1955, 241, № 6, 544—546 (франц.)

Показано, что спектральная плотность частот  $g(\omega)$  есть решение ур-ния  $F(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) d\omega / (z - \omega)$ , причем  $F(z)$  определяется через силовые коэфф. кристаллич. решетки. Решение его ищется в виде разложения по полиномам  $Q_2(x)$ , являющимся решениями интегральных ур-ний  $\int_{-1}^{+1} Q_r(x) dx / (1 - x^2 y^2) = \lambda_r Q_r(y)$ , причем коэфф. разложения  $g_r$  определяются через коэфф. аналогичного разложения функций  $F$  по тем же полиномам по ф-лам  $g_r = \lambda_r^{-1} F_r$ . Предлагается также метод нахождения  $g(\omega)$ , основанный на решении ур-ния Стильбеса по ф-ле Палея и Винера.

К. Т.  
70985. К вопросу о хемоэмиссии. Рубинек (Zur Frage der Chemoemission. Roubinek František), Чехосл. физ. ж., 1956, 6, № 1, 52—55 (нем.; рез. русс.); Českosl. časop. fys., 1955, 5, № 5, 550—552 (чеш.)

В продолжение исследования электронной эмиссии, возникающей при взаимодействии  $O_2$  с поверхностью Cu (РЖХим, 1955, 7188), разработана методика исследования эмиссии на начальной стадии этого взаимодействия при постоянном парц. давлении  $O_2$  0,2 мм рт. ст. Найдено, что на начальной стадии эмиссия спадает скорее, чем по закону  $1/t$ , что приписано взаимодействию  $O_2$  с чистой Cu без промежуточных пленок окиси Cu.

А. Х.  
70986. Облучение графита при температурах жидкого гелия. Аустерман, Хов (Irradiation of graphite at liquid helium temperatures. Austerman Stanley B., Hove John E.), Phys. Rev., 1955, 100, № 4, 1214—1215 (англ.)

Графит облучали электронами с энергией 1,25 Мэв при т-ре жидкого He, отжигали по 1 мин. при все более высоких т-рах вплоть до 293° К и после каждого отжига измеряли сопротивление  $R$  при 4° К. Отжиг при <80° К не влияет на  $R$ . В интервале 80—110° К  $R$  резко изменяется. Облучение нейтронами при т-ре жидкого азота фактически происходит при 103—125° К, так что основная часть отжига происходит во время самого облучения. Сделан вывод, что облучение при <80° не создает новых типов дефектов. Отжиг в интервале 80—110° К приписан либо освобождению локализованных электронов, либо распаду междуузельных агрегатов.

А. Х.  
70987. Поверхностная миграция углерода на вольфраме. Клейн (The surface migration of carbon on tungsten. Klein Ralph), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 8, 1406—1413 (англ.)

Изучена миграция углерода по поверхности W-острия в электронном проекторе, в котором достигался вакуум  $\sim 10^{-12}$  мм рт. ст. Конструкция прибора была описана ранее (РЖХим, 1954, 42792). W-острие, покрытое слоем углерода, в отсутствие поля нагревалось до различных т-р в течение заданных промежутков времени. Эмиссионные изображения получались при комнатной т-ре, напряжения 5600 в и токе эмиссии 5 мА. Миграция углерода становится заметной после прогрева острия до 850° К; при повышении т-ры она проходит через 3 стадии: 1) движение резкой границы, форма которой указывает на то, что на гранях (011) и (121) углерод не отлагается, 2) рост трехмерных скоплений углерода в зонах (111) и вокруг граней (011) и (121) и 3) диффузию углерода внутрь решетки и испарение. Применяя теорию диффузии для случая резко движущейся границы, автор рассчитал энергию активации миграции углерода по поверхности W, равную  $55 \pm 7$  ккал/моль.

И. Т.  
70988. Самодиффузия и проводимость в кристаллах хлорида серебра. Комптон (Self-diffusion and conductivity in silver chloride. Compton W. Dale), Phys. Rev., 1956, 101 № 3, 1209—1210 (англ.)

Методом меченых атомов измерены коэфф. диффузии

$D_T$  изотопов ( $Ag^{110+}$  и  $Cl^{36-}$  в кристаллах AgCl. Зависимость  $lg D_T^{Ag} = f(1/T)$  в интервале 30—443° выражается кривой с изломом около 150°. При т-рах >150° отношение  $D/D_T^{Ag} = 1,7$  ( $D$  — коэфф. диффузии, вычисленный из данных измерения проводимости  $\sigma$  AgCl по ур-нию  $D = (kT/Ne^2)\sigma$  (1). В интервале 324—443°  $D_T^{Cl}$  равен  $\sim 10^{-3} D_T^{Ag}$ , следовательно, отступление от ур-ния (1) нельзя приписать участию ионов  $Cl^-$  в переносе тока. При т-рах <100°  $D_T^{Ag} = D$ . Так как диффузия в низкотемпературной примесной области обычно приписывается  $Ag^+$ -вакансиям, то автор заключает, что отклонение от ур-ния (1) в высокотемпературной области собственной проводимости связано с механизмом участия междуузельных  $Ag^+$ -ионов в проводимости и диффузии (РЖХим, 1956, 15393).

А. Х.  
70989. Электронная теплоемкость щелочных металлов. Мацудайра (アルカリ金属の電子比熱. 松平昇), 物性論研究, Буссейрон кэнкю, 1956, № 95, 1—10 (япон.)

70990. Теплопроводность сплавов индий-таллий в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Филлипс (Thermal conductivity of indium-thallium alloys in the normal and superconducting states. Phillips Norman E.), Phys. Rev., 1955, 100, № 6, 1719—1725 (англ.)  
Теплопроводности  $K_n$  и  $K_s$  сплавов In-Tl (15 и 20% Tl) в нормальном и сверхпроводящем состояниях исследованы в интервале т-р 0,15—0,8° К.  $K_n$  в поли- и монокристаллич. образцах одинаковы.  $K_s$  при самых низких т-рах (0,15—0,25° К для поликристаллов и ниже 0,2° К для монокристаллов) убывает по закону  $T^n$  и для монокристаллов в 5 раз больше, чем для поликристаллов. Таково же соотношение размеров монокристалла и зерен поликристалла. Вблизи 1° К  $K_s$  монокристалла проходит через максимум, а выше максимума нет различия между  $K_n$  и  $K_s$  и между поли- и монокристаллами. Интерпретация результатов основана на теории Казимира.

А. К.  
70991. Исследование спектров поглощения и отражения очень тонких пластинок полупроводников в видимой и близкой ультрафиолетовой областях при температуре жидкого азота. Никитин, Рейсс (Etude des spectres d'absorption et de réflexion de quelques semi-conducteurs en lames très minces, dans le visible et le proche ultraviolet, à la température de l'azote liquide. Nikitine Serge, Reiss René), С. г. Acad. sci., 1956, 242, № 8, 1003—1005 (франц.)

Большая часть спектров поглощения и отражения изучена на тонких поликристаллических пластинках, полученных сублимацией в вакууме на стекло или кварц. В спектре поглощения пластинки CuI толщиной  $d \sim 10 \mu$ , наряду с описанными ранее линиями (РЖХим, 1956, 57408), наблюдается линия  $\lambda$  3355 Å шириной 6 Å. В спектре поглощения CuBr ( $d \approx 10 \mu$ ) имеется очень резкая линия  $\lambda$  4163 Å шириной  $\sim 30$  Å и слабая линия  $\lambda$  4116 Å шириной 6 Å. Между 4047 и 4078 Å наблюдается сплошное поглощение с нерезкими краями. В спектре отражения CuBr имеются «остаточные лучи» при  $\lambda$  4163 Å и «отсутствующие лучи» при  $\lambda$  4147 Å (см. ссылку выше). В спектре поглощения CuCl ( $d \approx 10 \mu$ ) имеются линии  $\lambda$  3849 Å шириной 4 Å и  $\lambda$  3765 Å шириной 32 Å. В спектре отражения этим линиям соответствуют максимумы при тех же длинах волн, сопровождаемые минимумами («отсутствующими лучами») при 3842 и 3740 Å. В спектре поглощения каждого из галогенидов Tl ( $1+$ ) имеется по одной линии шириной 20—30 Å: TlI ( $d \approx 1 \mu$ )  $\lambda$  4305 Å; TlBr ( $d \approx 0,1 \mu$ )  $\lambda$  4072 Å; TlCl ( $d \approx 0,1 \mu$ )  $\lambda$  3597. На расстояниях  $\sim 100$  Å от этих линий в сторону коротких волн начинается сплошной спектр. В спектре

отражения этих солей остаточные и отсутствующие лучи не обнаружены. Наблюдаемые линии приписаны экситонам.

**70992. Инфракрасное поглощение и содержание кислорода в кремнии и германии. Кайзер, Кек, Ланг** (Infrared absorption and oxygen content in silicon and germanium. Kaiser W., Kock P. H., Lange C. F.), Phys. Rev., 1956, 101, № 4, 1264—1268 (англ.)

В спектре поглощения кристаллов Si, полученных вытягиванием из расплава, при 20° С имеется довольно узкая полоса при 9  $\mu$ , которая при охлаждении до 90° К смещается в сторону коротких волн, сужается, усиливается и обнаруживает тонкую структуру. Методом вакуумной плавки найдено, что в этих кристаллах содержится  $10^{18}$  атомов О в 1  $\text{см}^3$ , источником которых, по видимому, является кварцевый тигель. Пленки  $\text{SiO}_2$ , полученные окислением  $\text{SiO}$ , сублимированного в вакууме, дают полосу поглощения при 9,3  $\mu$ . Коэфф. поглощения в максимуме полосы при 9  $\mu$  пропорционален концентрации кислорода. Предложена модель, в которой атомы О входят в междузлия кристаллич. решетки Si и образуют связи с двумя соседними атомами Si. Валентные колебания связи Si—О обуславливают полосу при 9  $\mu$ . Принимая независимость осцилляторов, обладающих только колебательными частотами, авторы вычислили из оптич. данных, что конц-ия атомов О равна  $4,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , что хорошо согласуется с аналитич. конц-ией ( $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Этим же способом вычислено, что конц-ия атомов О в пленках аморфной  $\text{SiO}_2$  равна  $4,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , тогда как расчет по плотности дает  $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . В кристаллах Si, очищенных методом плавающей зоны, содержится не  $> 10^{16}$  атомов О в 1  $\text{см}^3$ . В их спектре имеется слабая широкая полоса при 9  $\mu$ , которая уменьшается при понижении т-ры и приписана поглощению решеткой. Измерение поглощения при 9  $\mu$  может служить методом колич. определения О в Si. Предел чувствительности метода  $10^{-5}$  вес. % или  $10^{16}$  атомов О в 1  $\text{см}^3$ . В Ge полоса поглощения, обусловленная валентными колебаниями связи Ge—О, лежит при 11,6  $\mu$ . А. Х.

**70993. Инфракрасное поглощение в сурьмянистом индии. Спитцер, Фань** (Infrared absorption in indium antimonide. Spitzer W. G., Fan H. Y.), Phys. Rev., 1955, 99, № 6, 1893—1894 (англ.)

Измерено пропускание InSb в интервале длин волн 5—150  $\mu$  при различных т-рах. Обнаружены дискретные полосы поглощения. Эти полосы принадлежат решетке InSb, так как характер их не зависит от конц-ии носителей и примеси. При 297° К наблюдаются полосы при 28,2 и 30  $\mu$ . Измерена отражательная способность R InSb при 78 и 297° К. Узкий и высокий пик R при 52  $\mu$  принадлежит основной решетке и указывает на наличие в ней ионной связи. Соответствующий эффективный ионный заряд атомов решетки равен 0,34 заряда электрона. Увеличение R выше 100  $\mu$  целиком обусловлено электронами проводимости. Ш. К.

**70994. Измерение спектров поглощения окрашенных щелочно-галогенидных кристаллов при высоких температурах и новые данные о превращениях центров окраски. Шаталов А. А.**, Наук. зап. Київск. ун-т, 1955, 14, № 8, 47—63

Освещение кристаллов KCl, окрашенных электролизом при 500° С, светом из F-полосы при 270—290° полностью разрушает эту полосу и создает новую симметричную колоколообразную X-полосу, весьма сходную по ширине и высоте с F-полосой, но сдвинутую на 0,5  $\mu$  в длинноволновую сторону. X-полоса термически неустойчива и после прекращения освещения быстро превращается в исходную F-полосу. Ее можно «заморозить» быстрым охлаждением и при 20° она вполне устойчива. При 250—100° свет также полностью разрушает F-полосу, но возникающие при этом полосы отличаются от X-полосы. По мнению автора, X-центры являются пер-

вой стадией колл. коагуляции F-центров и представляют собой  $F_2$ -центры. А. Х.

**70995. Оптические константы металлов в инфракрасной области. Проводимость серебра, меди и никеля. Битти, Конн** (Optical constants of metals in the infra-red — conductivity of silver, copper and nickel. Beattie J. R., Conn G. K. T.), Philos. Mag., 1955, 46, № 380, 989—1001 (англ.)

Измерен комплексный показатель преломления ( $n-ik$ ) Ag, Cu, Ni и Al в интервале  $\lambda$  2—12  $\mu$ . У зеркал, приготовленных испарением в вакууме, ручной полировкой и электрополировкой, результаты существенно различны, особенно для Ag и Cu. Оптич. константы Ni измерены также при 260° К. Они не зависят от т-ры при  $\lambda < 5 \mu$ . На основе классич. ф-л дисперсии вычислены электропроводность  $\sigma_0$  и число электронов проводимости  $N$ . Эксперим. точки сильно отклоняются от теоретич. прямой, в особенности при  $\lambda < 8 \mu$ , когда в поглощении начинают играть роль квантовые переходы. Найденные значения  $\sigma_0$  в 2,5 раз и более меньше  $\sigma_0$  массивных образцов при постоянном токе. Числа электронов на атом: Al 1,28, Ag 0,9, Cu 0,35, Ni 0,15. М. Н.

**70996. Электролюминесценция GaP. Вульф, Херберт, Бродер** (Electroluminescence of GaP. Wolff G. A., Hebert R. A., Broder J. D.), Phys. Rev., 1955, 100, № 4, 1144—1145 (англ.)

Обнаружена электролюминесценция (ЭЛ) монокристаллов GaP (I), выращенных из р-ра I в расплаве Ga. Начиная с пороговых значений тока, интенсивность свечения пропорциональна силе переменного или постоянного тока, проходящего через кристалл. ЭЛ неактивированных кристаллов имеет оранжевый цвет и приписана активации примесью Ga. При введении в расплав следов Zn или Cu получены кристаллы, люминесцирующие ярко-красным цветом, по видимому, за счет активации Zn. Примеси C, Si, Ge, Mn и S не влияют на оранжевую ЭЛ. ЭЛ не зависит от т-ры в интервале от —196 до +160°. ЭЛ приписана ударному возбуждению центра свечения электронами на контакте GaP—Ge. Вторым вероятным механизмом свечения является рекомбинация на активаторе неосновных носителей, введенных из p—n-перехода. I люминесцирует также при облучении пучком быстрых электронов. Фотолюминесценция и термолюминесценция в видимой области, а также фотопроводимость не обнаружены. А. Х.

**70997. Краевая электролюминесценция монокристаллов ZnS. Смит** (Edge electroluminescence from ZnS single crystals. Smith R. W.), Phys. Rev., 1955, 100, № 2, 760 (англ.)

Исследована электролюминесценция монокристаллов ZnS. Свечение наблюдается не только у электродов, но и в объеме кристалла, а спектральная кривая излучения простирается от ~6000 Å до края поглощения (3400 Å). Поскольку краевое излучение свидетельствует о рекомбинации свободных электронов и дырок, то предполагается модель, согласно которой в кристалл с противоположных электродов вводятся электроны и дырки, которые рекомбинируют друг с другом либо непосредственно, давая краевое излучение, либо на центрах свечения, давая свечение в видимой области. А. Х.

**70998. Электролюминесценция монокристаллов сульфида цинка. Франкл** (Electroluminescence of zinc sulfide single crystals. Frankl D. R.), Phys. Rev., 1955, 100, № 4, 1105—1111 (англ.)

Измерена интенсивность электролюминесценции синтетич. монокристаллов ZnS с Ag-контактами при возбуждении выпрямленным полупериодным синусоидальным напряжением V с частотой 60 гц при т-рах +25°, 0 и —78°. Интенсивность излучения имеет 2 максимума в каждом периоде, причем 1-й совпадает с максим. значением V, а 2-й соответствует спадающему V до нуля. Спектральный состав излучения в обоих максимумах одинаков и в обоих случаях свечение возникает во всем кристалле. Однако

зависимость интенсивности максимумов от  $V$  различна: 2-й максимум превалирует при малых амплитудах  $V$ , но с увеличением амплитуды  $V$  1-й максимум возрастает быстрее. Интенсивность излучения порядка  $10^{12}$  фотонов в 1 сек., а энергетич. выход порядка  $10^{-6}$ . Высказано предположение, что центры свечения возбуждаются при ударе электронов проводимости, ускоренных внутренними барьерами, и что 1-й максимум излучения соответствует непосредственной рекомбинации, а 2-й — рекомбинации, замедленной захватом возбужденного электрона в метастабильном возбужденном состоянии центра свечения, причем электрич. поле способствует удержанию захваченного электрона.

А. Х.

**70999. Измерения полного сопротивления монокристаллов CdS. Кальман, Креймер, Марк** (Impedance measurements on CdS crystals. Kallmann Hartmut, Kramer Bernard, Mark Peter, Phys. Rev., 1955, 99, № 4, 1328—1330 (англ.))

Емкость  $C$  монокристаллов CdS в темноте на несколько порядков меньше, чем при освещении  $\lambda$  400—650 мк. Очень высокие значения  $C$  при освещении указывают на то, что масса кристалла становится настолько хорошо проводящей, что ее можно рассматривать как очень малое сопротивление, последовательно соединенное с значительно менее проводящими тонкими слоями у электродов. Для наиболее чувствительного кристалла это сопротивление  $\sim 10^2$  ом и толщина слоя  $\sim 10^{-6}$  см. Изменение  $C$  кристалла приблизительно пропорционально интенсивности возбуждающего света, зависит от длины волны облучающего света и максимально при  $\lambda \sim 5000$  Å, что соответствует максимуму фотопроводимости CdS и близко к краю поглощения. Увеличение  $C$  кристалла при освещении обусловлено увеличением его проводимости, а не заполнением локальных уровней, так как после прекращения возбуждения  $C$  быстро падает до темнового значения, хотя уровни остаются заполненными много часов.

Б. Г.

**71000. Абсолютный выход сцинтилляций в кристаллах антрацена. Райт** (Absolute scintillation efficiency of anthracene crystals. Wright G. T.), Proc. Phys. Soc., 1955, B68, № 11, 929—937 (англ.)

Абсолютный выход сцинтилляций  $B$  в кристаллах антрацена при возбуждении быстрыми электронами измерен с помощью методики, свободной от ошибок, связанных с анизотропным преломлением, пространственным распределением и реabsорбцией света флуоресценции. При  $290^\circ$  K  $B$  в отсутствие реabsорбции равен  $0,062 \pm 0,004$ , а при реabsорбции  $0,050 \pm 0,005$ .  $B$  в несколько раз меньше выхода фотофлуоресценции. Предполагается, что низкий  $B$  обусловлен внутримолекулярным рассеянием энергии возбуждения электронов, взаимодействием возбужденных молекул и сильными электрич. полями вокруг ионов. Для тяжелых частиц  $B$  еще меньше, так как происходит дополнительное тушение за счет больших т-р в месте прохождения частиц и за счет временно и постоянно разрушенных молекул, которые могут служить центрами гашения. Рассмотрена роль миграции энергии возбуждения. Картина процесса сцинтилляций подтверждается измерениями скорости их затухания, из которых следует, что импульс состоит из короткой вспышки с последующей более медленно затухающей составляющей, в которой содержится большая часть излучения.

Б. Г.

**71001. Сцинтилляционное свечение антрацена при возбуждении протонами и ионами гелия низких энергий. Зиммерман** (Scintillation response of anthracene to low-energy protons and helium ions. Zimmermann E. J.), Phys. Rev., 1955, 99, № 4, 1199—1203 (англ.)

Измерены амплитуды импульсов фотоумножителя под действием излучения кристаллов антрацена при бомбардировке протонами и ионами He с энергиями 25—375 кэв. Кривые амплитуд в зависимости от энергий для обоих ионов нелинейны, но кривая для протонов выпукла к оси энергий, а кривая для ионов He — вогнута. Обе кривые

экстраполируются к началу координат, что показывает отсутствие несцинтиллирующего поверхностного слоя толще 10 кэв. Отсутствие надежных данных по поперечному сечению торможения в антрацене не позволяет вычислить уд. флуоресценцию из наблюдаемых амплитуд импульсов. Сделаны замечания качеств. характера о теории флуоресценции Беркса (Birks J. B., Scintillation counters. New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1953). Б. Г.

**71002. Критерий для существования люминесценции. Декстер, Клик, Рассел** (Criterion for the occurrence of luminescence. Dexter D. L., Klick C. C., Russell G. A.), Phys. Rev., 1955, 100, №2, 603—605 (англ.)

Предложен механизм безызлучательных переходов в простых примесных центрах и центрах окраски типа  $F$ -центров, заключающийся в том, что безызлучательный переход в основное состояние происходит до потери возбужденным центром всего избытка колебательной энергии, т. е. в течение процесса релаксации ядер в равновесное положение, соответствующее возбужденному электронному состоянию. Такой процесс возможен только при определенном взаимном расположении потенциальных кривых верхнего и нижнего электронных состояний. Предполагая, что энергия электронного состояния зависит от одной конфигурационной координаты и что силовая константа в возбужденном состоянии меньше, чем в основном, можно получить следующий критерий, при выполнении которого рассматриваемые безызлучательные переходы невозможны:  $\lambda_{\text{излуч}} / \lambda_{\text{погл}} \leq 2$ , где  $\lambda_{\text{излуч}}$  и  $\lambda_{\text{погл}}$  — соответственно длины волн излучения и поглощения. Все известные случаи люминесценции, при которых поглощение и излучение происходят в одних и тех же центрах, удовлетворяют этому критерию. Он объясняет также низкий выход свечения  $F$ -центров в щелочно-галогенидных кристаллах. Аналогичным механизмом может объясняться ионизация центров при поглощении кванта энергии значительно меньшего, чем тот, который необходим для непосредственной ионизации с соблюдением принципа Франка — Кондона.

М. Г.

**71003. Модифицированные фосфоры на основе пирофосфата кальция. Кинни** (Modified calcium pyrophosphate phosphors. Kinney D. E.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 12, 676—681 (англ.)

Фосфоры на основе  $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{P}_2\text{O}_7$  получают прокаливанием при  $850$ — $875^\circ$  смеси  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (молярное отношение  $(\text{CaO} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{Sb}_2\text{O}_3) : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,85 - 1,95$ ). Оптимальная конц-ия  $\text{Na}_2\text{O}$  0,8 мол. %, а  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0,7 мол. %. Излучение  $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{P}_2\text{O}_7\text{-Sb}$  при возбуждении  $\lambda$  2537 Å лежит в сине-фиолетовой области с максимумом 4150 Å. При введении Mn появляется полоса при 5750 Å, а интенсивность полосы при 4150 Å уменьшается. Выход свечения в желтой полосе растет с конц-ией Mn до 4,5%, а затем падает. Фосфоры возбуждаются также катодными лучами, причем Mn-полоса возбуждается сильнее Sb-полосы. При частичном замещении Ca в  $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{P}_2\text{O}_7\text{-Sb}$  на Cd максимум полосы при 4150 Å смещается к 4600 Å и выход свечения падает от 80 до 50%. При частичном замещении Ca на Sr и Ba наблюдаются слабые полосы при 5000 и 5100 Å соответственно. При частичном замещении Ca на Mg и Zn свечение очень слабое. В фосфорах  $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{P}_2\text{O}_7\text{(Sb, Mn)}$  замещение Ca приводит к сдвигу Mn-полосы в длинноволновую область. Отношение относительных выходов свечения в Sb- и Mn-полосе не зависит от конц-ии сенсибилизатора — Sb, что приписано одноступенчатому переносу энергии с возбужденного Sb-центра на центр активатора — Mn. Перенос осуществляется на расстоянии в 39 атомов. Эти фосфоры без Na имеют очень слабое свечение, а с Na энергетич. выход  $\sim 80\%$ , что приписано компенсации зарядов:  $\text{Sb}^{3+}$  и Na замещают в решетке два  $\text{Ca}^{2+}$ .

А. Х.

**71004. Двойной процесс Франка — Кондона в кристаллической решетке с дефектами как механизм безызлу-**



зательного перехода. Штумпф (Doppelte Franck-Condon-Prozesse in gestörten Kristallgittern als Mechanismen strahlungsloser Übergänge. Stumpf Harald, Z. Naturforsch., 1955, 10a, № 12, 971—985 (нем.)

На примере кристалла NaCl с дефектом по Френкелю предложен количественно обоснованный механизм безызлучательного перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону. Процесс начинается переходом электрона из зоны проводимости в состояние, описываемое волновой функцией дефекта. При этом заряд локализуется, и вследствие изменившихся электростатич. соотношений смещаются положения равновесия ионов решетки. Так как ионы в момент перехода электрона находятся в смешанном состоянии относительно новых положений равновесия, то, согласно принципу Франка — Кондона, возбуждаются колебания решетки. Когда электрон переходит далее из дефекта в валентную зону, то снова изменяются положения равновесия ионов и повторное применение принципа Франка — Кондона показывает, что этим путем энергия, соответствующая ширине запрещенной зоны, может полностью превратиться в энергию колебаний решетки. Этот механизм может быть перенесен на одноатомные кристаллы. А. Х.

71005. Термолуминесценция щелочногалогенидных солей. Шарма (Thermoluminescence properties of some alkali halides. Sharma J.), Phys. Rev., 1956, 101, № 4, 1295—1297 (англ.)

Записаны кривые термовосвещения KJ, KJ-Tl 2,5%, NaBr, NaBr-Tl 2,5%, KBr, KBr-Tl 2,5%, NaJ, NaF и LiCl. Кристаллы выращивали из расплава, возбуждали катодными лучами (10 кВ) при 90° К и нагревали со скоростью 7—10 град/сек. Глубина уровней локализации, соответствующая отдельным пикам, вычислена по ф-ле  $E = 21kT_G$  и табулирована для всех фосфоров. Исследован спектральный состав свечения в отдельных пиках и найдено, что высокотемпературные пики более богаты УФ-лучами. Обнаружено совпадение между трой разрушения центров окраски и положением пика. Так, KBr окрашивается в синий цвет после возбуждения; эта окраска исчезает в области пика при 175° К. NaBr не окрашивается при возбуждении, но становится желтым после восвещения пика при 250° К и снова обесцвечивается в пике при 480° К. Изменение полос поглощения некоторых центров окраски во время термовосвещения исследовалось путем измерения диффузного отражения в области этих полос. Этим способом найдено, что у LiF пик при 540° К сопровождается появлением красной окраски ( $R_2$ -или  $M$ -полоса, 4150 Å), которая исчезает в пике при 673° К. Найдено, что интенсивное облучение KJ при 90° К и последующий нагрев до 300° К сильно увеличивают высоту всех пиков, что приписано возрастанию числа центров захвата и свечения. А. Х.

71006. Кристаллофосфоры с инфракрасной люминесценцией. Грийо (Substances minerales cristallines à emission lumineuse infrarouge. Grillet Edmond), Acta phys. Acad. sci. hung., 1956, 5, № 4, 445—461 (франц.; рез. русс.)

Предложена схема энергетич. уровней, объясняющая экситонный механизм ИК-люминесценции и фотопроводимости  $\text{Cu}_2\text{O}$  и аномалии времени релаксации. Исследована красная и ИК-люминесценция  $\text{CdS-Ag}$  и  $\text{CdS-Cu}$ . Путем изменения концентрации активатора установлено существование двух типов центров свечения, что согласуется с данными для  $\text{CdSe-Cu}$  и  $\text{CdS-HgS-Cu}$  (РЖХим, 1955, 31134). Расстояния между локальными уровнями  $\text{Cu}$ -центров и валентной зоной равны 1,33 и 0,91 эВ в  $\text{ZnS}$  и 1,21 и 0,92 эВ в  $\text{CdS}$ . Близость соответствующих расстояний в  $\text{ZnS}$  и  $\text{CdS}$  указывает, по мнению автора, на то, что в  $\text{Cu}$  замещает атом  $\text{Zn}$  или  $\text{Cd}$ , а не входит в междузелье. А. Х.

71007. Об одном теоретическом свойстве релаксационных кривых люминесценции и фотопроводимости. То л

стой Н. А., Шатилов А. В., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 30, № 1, 109—114

В качестве критерия применимости теоретич. решений кинетич. уравнений свечения или проводимости в кристаллах, возбужденных светом, предложено отношение  $L_p/L_s$  площади над кривой нарастания свечения или проводимости к площади под кривой спада. На основе общего кинетич. уравнения (Nail N. R., Pearlman D., Urbach F., Solid Luminescent Materials, Cornell Symposium, 1948, p. 190) произведен расчет  $L_p/L_s$  для различных механизмов свечения и тушения. Во всех случаях  $L_p/L_s < 3$ , тогда как на опыте для фосфоров сульфидного типа в условиях сильного температурного и концентрационного тушения  $L_p/L_s = 10—12$ . Сделан вывод, что общепринятые представления о рекомбинационном механизме фосфоров непригодны для описания кинетики фосфоресценции потухших фосфоров сульфидного типа. Аналогичные результаты получены для кинетики фотопроводимости. А. Х.

71008. Изменение диэлектрических свойств неорганических фосфоров. Кроненберг, Аккардо (Dielectric changes in inorganic phosphors. Kronenberg Stanley, Accardo Carl A.), Phys. Rev., 1956, 101, № 3, 989—992 (англ.)

Установлено существование двух групп фосфоров, различающихся характером зависимости емкости  $C$  от частоты  $\omega$  приложенного электрич. поля при одновременном освещении. Для 1-й группы ( $\text{ZnS-CdS-Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Fe}$  с желто-оранжевым свечением)  $C$ ,  $\text{ZnS-Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$  с зеленым  $C$  при низких  $\omega$  (100 гц) возрастает с освещенностью  $E$ , а при высоких  $\omega$  (100 кгц) не зависит от  $E$  и равна темновой  $C$ ; здесь изменение  $C$  полностью обусловлено изменением фотопроводимости  $\sigma_p$ . Для 2-й группы ( $\text{ZnS-CdS-Ag}$  с белым  $C$ ,  $\text{ZnS} \times \text{CdS-Cu}$ ,  $\text{Ag}$ , с оранжевым  $C$ ,  $\text{ZnS-CdS-Ag}$  с красным  $C$ ,  $\text{ZnS-Ag}$  с синим  $C$ )  $C$  почти одинаково возрастает с  $E$  при всех  $\omega$ . Для 1-й группы времена  $\tau$  спада  $C$  после прекращения освещения почти одинаковы при +25 и -196°. Для 2-й группы при 25°  $\tau$  мало и близко к  $\tau$  для 1-й группы, а при -196°  $\tau$  весьма велико, хотя сопротивление в постоянном токе быстро падает до темнового значения. Для некоторых фосфоров 2-й группы увеличение  $C$  при освещении достигает 100%. Для фосфоров 2-й группы увеличение  $C$  нельзя объяснить только возрастанием  $\sigma_p$ . Оно приписано реальному изменению диэлектрич. проницаемости при освещении (фотодиэлектрич. эффект), которое, по мнению авторов, обусловлено локализованными, а не свободными электронами. А. Х.

71009. Спектр возбуждения экситонов в твердом теле. Гросс Е. Ф., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, 20, № 1, 89—104

Обзор. Библ. 45 назв.

71010. Запасание энергии в окиси бериллия. Олбрехт, Мандевилл (Storage of energy in beryllium oxide. Albrecht H. O., Mandeville C. E.), Phys. Rev., 1956, 101, № 4, 1250—1252 (англ.)

Порошок  $\text{BeO}$  (примеси не могли быть установлены спектрографически) возбуждали рентгеновскими лучами при 22° и после затухания свечения исследовали зависимость интенсивности  $I$  вспышки в области 2600 Å от  $\lambda_{\text{вс}}$  высвечивающего света. Спектр вспышки простирается от  $\sim 2000$  до  $> 4000$  Å. Спектр чувствительности к вспышке имеет вид узкой колоколообразной полосы с максимумом  $I$  при  $\lambda_{\text{вс}}$  4100 Å. Эта полоса весьма схожа с аналогичной полосой для  $\text{NaCl-Ag}$ , которая в свою очередь идентична  $F$ -полосе поглощения в  $\text{NaCl}$ . Сделан вывод, что вспышка в  $\text{NaCl-Ag}$  обусловлена освобождением электронов с  $F$ -центров, а в  $\text{BeO}$  — с « $F$ -центров», представляющих собою 2 электрона в  $\text{O}^{2-}$ -вакансии. Это подтверждается тем,



что прокалка BeO при 1150° в O<sub>2</sub> сильно уменьшает I, а прокалка в вакууме, H<sub>2</sub> или N<sub>2</sub> увеличивает I. Качественные оценки показывают, что  $\lambda \approx 4100 \text{ \AA}$  ( $\sim 3 \text{ эВ}$ ) соответствует энергии перехода одного электрона из основного в возбужденное состояние в O<sup>2-</sup>-вакансии, содержащей 2 электрона. Примесь Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не влияет на световую сумму BeO, т. е. запасание энергии не связано с локализацией дырок на Be<sup>2+</sup>-вакансиях. А. Х.

**71011. Теория инфракрасного поглощения носителями в полупроводниках. Дингл** (Theory of the infrared absorption by carriers in semiconductors. Dingle R. B.), Phys. Rev., 1955, 99, № 6, 1901—1902 (англ.)

Вычислена поправка к коэфф. ИК-поглощения в полупроводниках и металлах, связанная с аномальным скин-эффектом. Чрезвычайно существенная для металлов, эта поправка относительно невелика как в слабо, так и в сильно легированных полупроводниках (по разным причинам в двух последних случаях). Ш. К.

**71012. Полупроводниковые свойства полициклических ароматических соединений с конденсированными ядрами. Акамацу** (縮合多環芳香族化合物の半導体的性質・赤松秀雄), 有機合成化学協会誌, Юки госэй какаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, 13, № 8, 352—355 (япон.)

Изложены элементы теории полупроводников; в качестве примеров приведены Si, Ge, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и графит. Уд. сопротивление  $\rho$  порошкообразного графита  $10^{-3}$ — $10^{-4} \text{ ом см.}$  в кристаллич. графита обладает анизотропией; вдоль главной плоскости  $\rho = 10^{-5} \text{ ом см.}$ , а перпендикулярно ей  $\rho = 10^{-1} \text{ ом см.}$  Малая величина  $\rho$  вдоль главной плоскости объясняется значительным перекрытием  $\pi$ -электронов элементарных ячеек. Каждый слой ячеек, параллельных главной плоскости, можно рассматривать как одну молекулу. Исходя из этого, органич. полупроводники рекомендуется искать именно среди конденсированных многоядерных ароматич. соединений. Приведены  $\rho$  (ом см), энергии активации проводимости и порог фотопроводимости ( $\text{эВ}$ ) исследованных в-в: антрацен ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ )  $1,5 \cdot 10^{10}$ ; 0,84; —; антрактрон ( $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_2$ )  $7,7 \cdot 10^{10}$ ; 0,85; —; м-нафтодиантрон ( $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ )  $4,0 \cdot 10^{10}$ ; 0,60; —; м-нафтодиантрон ( $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_2$ )  $1,5 \cdot 10^{10}$ ; 0,65; —; пирантрон ( $\text{C}_{30}\text{H}_{16}$ )  $4,5 \cdot 10^{10}$ ; 0,54; 0,85; пирантрон ( $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_2$ )  $3,9 \cdot 10^{10}$ ; 0,53; 1,14; овален ( $\text{C}_{32}\text{H}_{14}$ )  $2,3 \cdot 10^{10}$ ; 0,57; 1,20; виолантрон ( $\text{C}_{34}\text{H}_{18}$ )  $2,1 \cdot 10^{10}$ ; 0,43; 0,88; виолантрон ( $\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{O}_2$ )  $9,3 \cdot 10^{10}$ ; 0,39; 0,84; изовиолантрон ( $\text{C}_{34}\text{H}_{18}$ )  $8,4 \cdot 10^{10}$ ; 0,41; 0,85; изовиолантрон ( $\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{O}_2$ )  $5,7 \cdot 10^{10}$ ; 0,38; 0,93; индантразин ( $\text{C}_{28}\text{N}_2\text{H}_{16}$ )  $1,4 \cdot 10^{10}$ ; 0,33; 0,80; индантрон ( $\text{C}_{28}\text{N}_2\text{H}_{14}\text{O}_4$ )  $7,5 \cdot 10^{10}$ ; 0,32; 0,74; флавантрон ( $\text{C}_{28}\text{N}_2\text{H}_{12}\text{O}_4$ )  $1,4 \cdot 10^{11}$ ; 0,35; 0,76; индантрон черный ( $\text{C}_{34}\text{N}_2\text{H}_{14}\text{O}_2$ )  $2,5 \cdot 10^{10}$ ; 0,28; —; цинантрон ( $\text{C}_{40}\text{N}_2\text{H}_{18}\text{O}_2$ )  $1,2 \cdot 10^{10}$ ; 0,10; —. Все эти в-ва обладают фотопроводимостью. Их комплексные соединения с галогенами обладают значительно меньшими  $\rho$  (несколько ом см).  $\rho$  этих в-в уменьшается при увеличении числа бензольных колец; иногда ядра пиридина влияют на  $\rho$  сильнее, чем бензольные кольца. А. Л.

**71013. Пространственная группа решетки типа алмаза и зональная структура кремния и германия. Сугита, Ямака** (Diamond-type lattice space-group and band structure of silicon and germanium. Sugita Takatosuke, Yamaka Eizou), Repts. Electr. Commun. Lab. Nippon Telegr. and Teleph. Public Corp., 1954, 2, № 8, 24—33 (англ.)

Изучена пространственная группа решетки типа алмаза и получены ее неприводимые представления в пространстве функций  $\psi_k$  для ряда частных значений или направлений; волнового вектора  $k$ . Учитывается, что эта группа не является прямым произведением группы вращения и группы трансляции. Волно-

вые функции в окрестности каждого атома выражены в виде рядов по полиномам Лежандра с учетом их непрерывности на границах полиэдров и симметрии кристалла. Радиальные части рассчитывались с использованием сферически симметричного потенциала Хартри. Найдено, что ширины валентной и запрещенной зон равны соответственно: в Si 15,1 и 1,08 эВ, в Ge 16,7 и 0,94 эВ, что согласуется с опытом (19,2 и 1,1 эВ и 17—20 и 0,75 эВ). Эффективная масса электрона в Si равна 0,50  $m$  (опыт дает 0,67  $m$ ). К. Т.

**71014. Влияние деформации на сверхпроводимость Sn, In, Tl и Al. Минч** (Effects of stress on superconducting Sn, In, Tl and Al. Muench Nils L.), Phys. Rev., 1955, 99, № 6, 1814—1820 (англ.)

Измерена зависимость крит.  $T_{\text{кр}}$  сверхпроводимости и крит. поля для Sn, In, Tl и Al от величины гидростатич. давления  $p$ .  $(dT_{\text{кр}}/dp)$  равно (в единицах  $10^{-5} \text{ K/атм}$ ) Sn — 4,7  $\pm$  0,2; In — 4,0  $\pm$  0,2; Tl — 0,6  $\pm$  0,3; Al — 2,0  $\pm$  0,2. Ш. К.

**71015. Влияние точечных дефектов на электрические свойства меди. I. Электропроводность. Блафф** (Effect of point imperfections on the electrical properties of copper. I. Conductivity. Blatt F. J.), Phys. Rev., 1955, 99, № 6, 1708—1716 (англ.)

На основе модели свободных электронов вычислены изменения сопротивления  $\Delta\rho$  меди, вызванные присутствием в ней 1) примесей замещения: Ga, Ge и As, 2) междузельных атомов и 3) атомных вакансий. Рассеивающий электроны проводимости потенциал полагается равным разности хартриевских потенциалов при наличии и в отсутствие дефекта плюс потенциал экранирующего заряда. Последний подбирается так, чтобы фазы рассеянных волн удовлетворяли правилу сумм Фриделя. Смещения атомов, окружающих дефект, не учитываются. Найдено, что  $\Delta\rho$ , обусловленное междузельными атомами, в расчете на 1 ат. % составляет 1,4  $\mu\text{ом см}$ . Такое же значение получено и для атомных вакансий.  $\Delta\rho$ , вычисленные для разб. ров в Cu, возрастают в том же самом порядке (Ge, Ga, As), что и эксперим. значения (Linde J. O., Ann. Physik, 1931, 10, 521; 1932, 14, 353; 15, 219). Ш. К.

**71016. Влияние дислокаций на время жизни неосновных носителей в полупроводниках. Курц, Кулин, Авербах** (Effect of dislocations on the minority carrier lifetime in semiconductors. Kurtz A. D., Kuln S. A., Averbach B. L.), Phys. Rev., 1956, 101, № 4, 1285—1291 (англ.)

Плотность хаотически распределенных линейных дислокаций  $N_d$  в кристаллах Ge и Si определяли с помощью кривых распределения интенсивности по углам падения и путем счета ямок травления. Данные, полученные обоими методами, хорошо согласуются между собой,  $N_d = 10^4$ — $10^7 \text{ см}^{-2}$ . Время жизни  $\tau$  неосновных носителей зависит от  $N_d$  по уравнению  $\sigma_R = 1/N_d \tau$ , где  $\sigma_R$  — эффективность рекомбинаций на единицу длины линии дислокации.  $\sigma_R$  — уменьшается с ростом сопротивления Ge и выше для Si, чем для Ge близкой чистоты. А. Х.

**71017. Полупроводниковые свойства и фотопроводимость молекулярных монокристаллов. Антрацен и пирен. Инокучи** (Semi- and photo-conductivity of molecular single crystals. Anthracene and pyrene. Inokuchi Hiroo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 1, 131—133 (англ.)

Крупные ( $12 \times 10 \times 1 \text{ мм}$ ) монокристаллы антрацена (I) и пирена (II), вытянутые вдоль [110], выращивали медленным ( $\sim 1$  месяц) испарением р-рителя. Температурная зависимость уд. сопротивления  $\rho$  описывается ф-лой  $\rho = \rho_0 \exp(\Delta\varepsilon/2kT)$ , где для I  $\rho_0 = 10^{-2} \text{ ом см}$ ,  $\Delta\varepsilon = 2,7 \text{ эВ}$ , для II  $\rho_0 = 10^{-3} \text{ ом см}$ ,  $\Delta\varepsilon = 2,4 \text{ эВ}$ . При  $15^\circ \rho_I = 10^{22} \text{ ом см}$ ,  $\rho_{II} = 10^{20} \text{ ом см}$ . Ширина запре-

денной зоны, вычисленная из положения длинноволнового края поглощения I и II, равна соответственно 3,0 и 2,8 эв. Совпадение этих величин с  $\Delta\epsilon$  показывает, что монокристаллы I и II являются собственными полупроводниками. Фототок пропорционален приложенному напряжению, что указывает на его первичный характер, и не изменяется при переходе от вакуума к воздуху в противоположность данным других авторов (РЖХим, 1955, 20693, 20694).

**71018.** Выращивание и некоторые свойства крупных монокристаллов селенида кадмия. Хейнз, Банкс (Growth and some properties of a large single crystal of cadmium selenide. Heinz D. M., Banks E.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 391—398 (англ.)

Для увеличения поверхности и удаления наружного слоя исходных кристаллов Cd (99,9%) их плавдили и отливали в вакууме в виде прутков, которые затем обтачивали на токарном станке. Se (99,92%) размалывали, смешивали со стехиометрич. кол-вом стружек Cd, помещали в продутую Ag трубку из плавленого кварца, отплавляли последнюю в вакууме, доводили за 48 час. т-ру до 1150° и выдерживали при этой т-ре 24 часа. Содержимое размалывали и выдерживали 24 часа при 1200° в такой же отпавленной трубке. Продукт, равномерно окрашенный в черный цвет, представлял собой CdSe высокой чистоты. Его размалывали, плавдили в графитовом тигле в атмосфере Ar при начальном давл. 7 ат в спец. установке для выращивания монокристаллов, повышали т-ру до достижения давл. 17 ат и охлаждали 6,5 часа до комнатной т-ры. Полученный слиток длиной ~2,5 см, диам. 1,5 см и весом 17 г представляет собой монокристалл с осью *a*, параллельной оси слитка (направление роста). Он содержит большой избыток Cd, конц-ия которого изменяется по длине кристалла. Сопротивление ~10<sup>-2</sup> ом см. Носителями тока являются электроны в конц-ии 10<sup>17</sup>—10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Кривые сопротивления — т-ра указывают на вырожденный полупроводник. В интервале т-р от -170 до +100° собственная проводимость отсутствует. Оценено, что т-ра плавления CdSe под давл. 15,47 ат равна 1240±25° А. Х.

**71019.** Электрические свойства InAs. Наследов Д. Н., Халилов А. Ю., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 2, 251—254

Исследована температурная зависимость электропроводности  $\sigma$ , эффекта Холла и изменения сопротивления  $\rho$  в магнитном поле образцов InAs с электронной проводимостью (стехиометрич. состава и с избытком 0,1% As или In) в интервале 1,3—673° К и полях до 33000 э.  $\sigma$  от 1,3° К до 20° С не зависит от т-ры, т. е. является примесной. Далее  $\sigma$  быстро растет с т-рой. Ширина запрещенной зоны 0,7 эв. При 400° С  $\rho$  при 20 000 э увеличивается в 4 раза. Подвижность носителей быстро возрастает при высоких т-рах, достигая при 400° С аномально большой величины ~120 000 см<sup>2</sup>/в сек.

**71020.** Влияние примесей и тепловой обработки на электрические свойства сильно очищенного теллура. Кронмюллер, Яуман, Зейлер (Die Wirkung von Fremdelementen und Wärmebehandlung auf die elektrischen Eigenschaften von hochgereinigtem Tellur. Krommüller H., Jaumann J., Seiler K.), Z. Naturforsch., 1956, 11a, № 3, 243—250 (нем.)

Те очищают дробной перегонкой в высоком вакууме. Трубку из стекла Supremax разделена стеклянными перегородками на 3 следующие одна за другой лодочки. Последняя лодочка содержит исходный Телпри 560°, средняя — самую чистую фракцию при 460°, первая — сублимированный Те более низкой чистоты при еще более низкой т-ре. Испарение производится таким образом, что в правой лодочке сублимируется 1/4 исходного кол-ва, в средней конденсируется 1/2 и в левой остается 1/4. После 3-кратной перегонки достигается максим. очистка (спектрально чистый Те). Монокристаллы выращивают в эва-

куированной и отпавленной ампуле в селитряной бане, начиная с 500° и охлаждая снизу вверх. Измерением коэфф. Холла *R* и проводимости  $\sigma$  установлено, что в области примесной  $\sigma$  конц-ия примеси в очищенном Те равна 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Исследовано влияние примесей As, Sb, Br и J на *R* и  $\sigma$  в интервале от -140° до +300°. Во всех случаях наблюдается дырочная проводимость. Каждый атом As или Sb дает одну дырку. В случае галогенов для этого требуется 1200 атомов Br и 500 атомов J.

**71021.** Изменение фототока в монокристалле CdS в магнитном поле. Танака, Масуми, Иидзима (Change of photocurrent of CdS single crystal in a magnetic field. Tanaka Shōji, Masumi Taizō, Iijima Sigeru), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 1, 90—91 (англ.)

Исследована зависимость изменения величины фототока в монокристалле CdS от напряженностей электрич. и магнитного полей (*E* и *H*). Поля взаимно перпендикулярны и параллельны поверхности образца, освещаемой монохроматич. светом (436 и 548 мμ). Найдено  $(\Delta I)_H/I = \pm C \cdot E \cdot H$ , где *I* — фототок в отсутствие магнитного поля,  $(\Delta I)_H$  — его изменение в магнитном поле, *C* — константа. Для зеленого света  $(\Delta I)_H$  отличается лишь по порядку величины. Применялось также переменное синусоидальное электрич. поле (при постоянном магнитном) в диапазоне 25 эв — 5 кэв. Уже при 300 эв появляются релаксационные эффекты, а выше 2 кэв наличие магнитного поля перестает сказываться  $(\Delta I)_H/I = 0$ . В то же время фототок почти не зависит от частоты.

**71022.** Очистка германия от примесей меди обработкой в расплавленном цианиде. Ван Бэй (Molten cyanide process of purifying germanium from copper contamination. Wang Pei), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 1, 45—47 (англ.)

Исходя из того, что ионы Cu<sup>+</sup> образуют устойчивые комплексные ионы Cu(CN)<sub>4</sub><sup>3-</sup> с ионами (CN)<sup>-</sup> в р-ре, автор предполагает, что такие комплексы образуются и в расплаве цианида щел. металла и что, следовательно, обработка Ge расплавом цианида удалит из Ge поверхностную и объемную примесь Cu. Расчет на основе известного коэфф. диффузии Cu в Ge при 700—900° показывает, что время обработки образца толщиной 1 мм равно ~1 мин. и толщиной 0,5 см ~0,5 часа. Порошок или конц. р-р KCN, NaCN или KCN + NaCN наносили на поверхность монокристалла Ge, выдерживали при 600—750° и медленно охлаждали. После 2—3-часовой обработки при 600° на поверхности Ge наблюдаются мелкие треугольные ямки травления по плоскостям (111), потеря в весе образца 0,4 × 0,6 × 2,5 см<sup>3</sup> равна ~0,1 %. После обработки *n*-Ge при 650° тип проводимости не изменяется, тогда как контрольные образцы, не покрытые цианидом, превращаются в *p*-Ge. Такой же результат получен при других т-рах, дающих термич. конверсию *n* → *p* в отсутствие цианида. *p*-Ge снова превращается в *n*-Ge с исходным сопротивлением после обработки в цианиде. Нагревание полученного таким способом *n*-Ge при 500—600° в отсутствие цианида не приводит к превращению *n* → *p*, откуда следует, что примеси, вызывающие превращение, были удалены при первой обработке.

**71023.** Электрическая прочность кристаллов, их механическая и термическая стойкость и энергия решеток. Воробьев А. А., Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, 83, 27—29; Ж. техн. физики, 1956, 26, № 2, 330—332.

На основании литературных и собственных данных установлено, что с увеличением энергии решеток 1) возрастают электрич. прочность *E*<sub>пр</sub>, твердость по Моосу *H* и т-ра

плавления  $t_{пл}$  и уменьшается сжимаемость галогенидов щел. металлов, 2) возрастают  $H$  и  $t_{пл}$  оксидов металлов II группы с решеткой типа NaCl, 3) возрастают  $H$  и  $E_{пр}$  в ряду кристаллов гипса, каменной соли, кальцита, флюорита и кварца. Сделан вывод, что связь между  $E_{пр}$ , термич. и механич. устойчивостью ионных кристаллов является частным случаем взаимосвязи между физ. свойствами диэлектриков и энергией решетки. А. Х.

**71024. Влияние температуры на фотопроводимость поликристаллических пластинок  $Hg_2J_2$ . Чепур Д. В., Редька О. А., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 3, 553—559**

Форма люксамперных и вольтамперных характеристик красной  $Hg_2J_2$  (I) не зависит от т-ры. Фототок не изменяется при нагревании от 20 до 50°, далее резко возрастает, достигая максимума при 125—127°, и очень резко падает до нуля при дальнейшем нагревании в связи с превращением красной I в желтую. Нагревание последней сопровождается ростом темнового тока без появления фоточувствительности, т. е. желтая I не фотоактивна. При облучении образцов красной I постоянной подсветкой увеличивается время жизни носителей фототока и происходит быстрое «утомление». Разработана технология получения образцов I с повышенной в 5—10 раз чувствительностью. А. Х.

**71025. Квантовый выход фотоэффекта в кристаллах бромистого серебра. Егорова М. С., Мейкляр П. В., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 30, № 1, 60—67**

Кривая спектрального распределения фотопроводимости  $\sigma_f AgBr$ , отнесенной к единице поглощенной энергии, имеет в синей части спектра (400—480 мμ) максимумы при  $\lambda$  410—420 мμ и 460 мμ (при 16°). При повышении т-ры в интервале 16—86°  $\sigma_f$  сильно уменьшается. Исходя из того, что максимум при  $\lambda$  410—420 мμ обусловлен освобождением электронов с  $F$ -центров, авторы вычислили константу  $F$ -центров  $N_F$  путем измерения площади под  $F$ -полосой поглощения. Установлено, что при повышении т-ры, засветке кристалла или его закалке от 200—250°  $N_F$  увеличивается, а квантовый выход фотоэффекта  $\eta$  уменьшается. При этом для случая повышения т-ры выполняется соотношение  $\eta = A \exp(-BN_F)$ , где  $A = 0,04$  и  $B = 0,65$ . Падение  $\eta$  с ростом  $N_F$  приписано концентрационному «тушению» фотопроводимости вследствие повышения вероятности фотохим. р-ции (образования фотолитич. Ag) при больших конц-ях  $F$ -центров. Аналогичная линейная зависимость  $\eta$  от  $N_F$  при повышении т-ры наблюдается и для фотоэффекта в области собственного поглощения  $AgBr$  ( $\lambda = 365$  мμ). Это приписано образованию экситонов при поглощении  $\lambda$  365 мμ с последующим освобождением электронов с  $F$ -центров. А. Х.

**71026. Зависимость электрической прочности монокристаллов некоторых щелочногалогенных солей от времени воздействия напряжения. Воробьев Г. А., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 30, № 2, 256—261**

Исследована зависимость электрич. прочности  $E_n$  монокристаллов NaCl, KCl, KBr и KJ от времени воздействия напряжения. Оценено время формирования и скорость прорастания разряда в диэлектрике. Высказано предположение, что ионный объемный заряд обуславливает повышение  $E_n$  при времени воздействия напряжения  $\sim 10^{-6}$  сек. по сравнению с меньшими временами. При пробе на импульсах наблюдается пропорциональность между  $E_n$  и энергией кристаллич. решетки. А. Х.

**71027. О влиянии адсорбированных молекул на фотоэмиссию. Коц (Über den Einfluss adsorbierter Mole-**

küle auf die Photoemission. Кос Stanislaw), Чехосл. физ. ж., 1956, 6, № 1, 45—51 (нем.; рез. рус.) См. РЖХим, 1956, 25304.

**71028. Исследование термоэлектрических свойств очень тонких слоев алюминия. Саворнен (Recherches sur les propriétés thermo-électriques de l'aluminium en lames très minces. Savornin Jean), Métaux (corros.-inds.), 1955, 30, № 363, 447—449 (франц.)**

Измерена термо-э. д. с.  $E_T$  (относительно массивной Cu) тонких пленок Al, полученных сублимацией в вакууме на стекле. Холодный спай термопар Al—Cu выдерживался при 0°, горячий—нагревался до 0—400°.  $E_T$  не зависит от толщины слоя вплоть до толщины  $\sim 10$  мμ. Однако при толщине слоя  $< 100$  мμ  $E_T$  часто обнаруживает скачки, в особенности при 150—400°, величина которых растет с толщиной слоя. Изучение этого явления с помощью пары Al—Ag показывает, что скачки  $E_T$  обусловлены изменением кристаллич. структуры Al. Так как при охлаждении горячего спая после скачка восстанавливается исходное значение  $E_T$ , то автор делает вывод, что хим. (необратимые) превращения Al-слоев не имеют места. Я. М.

**71029. Отравление оксидного катода за счет диссоциации пленки оксида на электродах под действием бомбардировки электронами. Левитский С. М., Наук. зап. Київск. ун-ту, 1955, 14, № 8, 195—197**

Исследована зависимость эмиссионного тока от времени в процессе отравления оксидного катода. А. Х.

**71030. Явления, связанные с наличием критического поля в изотропном парамагнитном кристалле. Амблер, Хадсон (Critical field phenomena in an isotropic paramagnetic crystal. Ambler E., Hudson R. P.), Phys. Rev., 1954, 96, № 4, 907—911 (англ.)**

Исследованы магнитные свойства хромоометилламоновых квасцов (I) при низких т-рах. С помощью метода, описанного ранее (РЖХим, 1956, 53826), было измерено изменение магнитного момента I в зависимости от величины напряженности внешнего магнитного поля при постоянной энтропии в области гелиевых т-р. Установлено, что при энтропиях, меньших, чем энтропия, соответствующая обычной т-ре Кюри, I магнитно изотропны до тех пор, пока внешнее поле не превышает величины критич. поля, характерного для состояния с данной энтропией. Однако I становятся заметно анизотропными в поле, большем критического. Эта анизотропия возникает в полях свыше 100 э и проявляется в различии значений дифференциальной восприимчивости и магнитного момента в продольном и поперечном полях. Появление анизотропии авторы объясняют переходом I из антиферромагнитного состояния в парамагнитное. Полученные результаты сравнены с выводами теории. А. П.

**71031. Спиновый резонанс атомов примеси в кремнии. Сликтер (Spin resonance of impurity atoms in silicon. Slichter Charles P.), Phys. Rev., 1955, 99, № 2, 479—480 (англ.)**

Предложено объяснение наличия слабых спутных линий в спектре парамагнитного резонанса в кремнии, содержащем примеси элементов V группы (РЖХим, 1955, 33970). Автор считает, что эти спутные линии, расположенные посредственно между главными линиями сверхтонкой структуры, обусловлены резонансом атомов примеси, находящихся настолько близко друг к другу, что их можно рассматривать как пары сильно связанными электронными спинами; при этом обменное взаимодействие очень велико по сравнению со сверхтонким расщеплением. К. В.

**71032. Магнитные свойства никель-цинковых и медно-цинковых ферритов в слабых полях. Сучков А. И., Сб. науч.-исслед. работ Ивановск. текстильн. ин-та, 1955, № 7, 81—85**

Экспериментально исследованы процессы намагничивания и перемангничивания в никель-цинковых и медно-



динковых ферритах в слабых полях. Полученные результаты показывают, что теоретич. зависимость между кривой намагничивания и петлей гистерезиса, установленная для ферромагнитных металлов, выполняется и в случае ферритов. На этом основании автор делает вывод, что природа ферромагнетизма ферритов и ферромагнитных металлов одна и та же. Ш. К.

**71033. Влияние окиси бария на некоторые свойства феррита. Смольков Н. А., Талалаева Е. В.,** Физ. металлов и металловедение, 1955, 1, № 3, 417—419. Исследована зависимость намагниченности, начальной и максим. проницаемости, магнитострикции и вращения плоскости поляризации (на волне 3,15 см) Mn-Zn-ферритов от содержания в них присадки BaO (0—16 вес. %). Е. М.

**71034. Термомангнитная анизотропия. Каплан (Thermomagnetic anisotropy. Kaplan Jerome I.),** Phys. Rev., 1955, 99, № 6, 1808—1810 (англ.).

Цель работы — вычисление термомангнитных эффектов в анизотропном кристалле, находящемся в электрич. и магнитном полях при наличии градиента т-ры. Получено решение кинетич. ур-ния для случая эллипсоидальной (а не сферич., как обычно) формы изоэнергетич. поверхностей в пространстве квазимульсов. Ш. К.

**71035. О морфологии двойников роста. Хартман (On the morphology of growth twins. Hartman P.),** Z. Kristallogr., 1956, 107, № 3, 225—237 (англ.).

На основе классификации Mörge (Mügge O., Fortsch. Mineralog., 1911, 1, 38) выделено 7 законов двойникования кристаллов. Рассматривается применение теории периодич. цепей связей (РЖХим, 1956, 18544) к двойникам роста. Автор полагает, что когда двойник зарождается на грани, то последняя должна быть F-гранью или, с меньшей вероятностью, S-гранью, но никак не K-гранью. Отмечено, что при наличии в кристалле плоскости псевдосимметрии образующиеся двойники обычно имеют перпендикулярную ей двойниковую плоскость. В этом случае цепи связей в одном индивидууме параллельны цепям связи в другом. Это хорошо объясняет тот факт, что среди минералов 86,4% известных двойников подчиняются законам двойникования с двойниковой плоскостью. Различные габитусы двойников и монокристаллов объясняется тем, что F-границы (а при известных обстоятельствах и S-границы), которые образуют входящий угол при встрече по двойниковой границе, имеют большую скорость роста. Это приводит к уплотнению двойников по направлению, перпендикулярному двойниковой плоскости, удлинению их параллельно двойниковой оси, а также к появлению так называемых «компенсационных граней», обычно отсутствующих на монокристалле. Указано, что двойниковая плоскость контактных двойников должна быть F-гранью. Проникающие двойники обычно могут быть составлены с определенной гранью (F или S), которая вначале играет роль композиционной плоскости. Такие двойники образуются при больших пересыщениях, когда возможно спонтанное зарождение на грани кристалла нового зародыша в двойниковом положении. Автор считает, что срастание кристаллов ставролита под углом 90° следует считать правильным ростком, но не двойником. Признано неудовлетворительным истолкование правильных ростков как комбинации двойниковых законов. Существование тройных, четверных и шестерных двойниковых осей ставится под сомнение. Л. Ц.

**71036. Рост кристаллов и дефекты решетки. Элбом (Crystal growth and lattice imperfections. Elbaum C.),** Canad. Metals, 1955, 18, № 13, 36—38, 40 (англ.).

Излагаются известные представления о росте совершенных и несовершенных кристаллов, о геометрии краевой и винтовой дислокаций. Отмечается, что на основании теоретич. представлений при росте кристаллов из расплава поверхностная диффузия атомов не должна иметь места и наличие дислокаций в кристалле не обязательно. Од-

нако на гранях (111) и (001) кристаллов Pb, выращенных из расплава, почти всегда имеются спиральные слои роста. Н. Г.

**71037. Фигуры роста на кристаллах длинноцепочечных соединений. II, III. Амеликс (Growth features on crystals of long-chain compounds. II. III. A melink S.),** Acta crystallogr., 1956, 9, № 1, 16—23; № 3, 217—224 (англ.).

II. Обсуждаются узоры роста, наблюдаемые на кристаллах  $\alpha$ -форм (ромбич.) n-спиртов:  $C_{22}H_{44}OH$ ,  $C_{24}H_{48}OH$  и  $C_{26}H_{52}OH$ . Фронты роста развиты либо в направлении [110], либо [010]. Методом многолучевой интерферометрии установлено, что мономолекулярные по высоте ступени переплетаются и образуют бимолекулярные слои. Показано, что переплетение спиралей не вызывает политипизации и объясняется различием полярных диаграмм скоростей роста отдельных последовательных мономолекулярных слоев. Подробно рассмотрены усложненные случаи, когда рост происходит на несовершенных дислокациях, а упаковка слоев определяется характером подслоя; показано, что при этом образуется кристалл с нормальной структурой. Разбираются случаи взаимодействия фронтов роста в присутствии несовершенных дислокаций. Установлено, что кристаллы  $\beta$ -форм n-спиртов образуют контактные двойники по законам: плоскость срастания (001), двойниковая ось либо [110], либо нормаль к [001], либо нормаль к [110]; ромбич. формы: пл. ср. (110), пл. симм. (110); V-формы карбоновых к-т: пл. ср. (001), дв. ось либо [110], либо нормаль к [110]. Микродвойники не имеют слоев роста на поверхности; кристаллы, на которых имеются спирали, являются либо макродвойниками, либо полисинтетич. двойниками. Отмечается, что при этом механизм образования полисинтетич. двойников аналогичен механизму возникновения политипизации.

III. Исследованы переплетенные спиральные узоры на кристаллах моноклинной формы парафина  $C_{34}H_{70}$ , бегеновой к-ты и  $\alpha$ -формы n-спиртов  $C_{34}H_{70}OH$ . Наблюдение велось в фазовом контрасте в отраженном свете; высота ступеней определялась методом многолучевой интерферометрии. Кристаллы  $C_{34}H_{70}$  получали при 20° из p-ра в бензоле или ксилоле; угол ромба  $\chi = 74^\circ$ , иногда  $72^\circ$ — $76^\circ$ . Длинная диагональ ромба имеет излом (угол  $\gamma = 15^\circ$ ) в центре кристалла. Расстояния между витками спирали в каждой половине кристалла различны. Обнаружены политипные кристаллы с 1, 2, 3, 4, 5, 7 (или 8) и 8 монослоями в элементарной ячейке. Симметрия полярной диаграммы скоростей роста и симметрия монослоев допускают два типа узоров: с нормальной упаковкой и с поворотом слоев на  $180^\circ$ . Кристаллы бегеновой к-ты получали испарением p-ра в бензоле или ксилоле. Слои на кристаллах бимолекулярны;  $\chi = 74^\circ$ ,  $\gamma 0^\circ$ — $12^\circ$ . Обнаружены политипизы с 1, 2, 3, 4 бимолекулярными слоями. Разница в скоростях роста различных слоев на данном участке поверхности обусловлена различием наклоном цепочек молекул к поверхности слоя роста. В случае переплетения слоев в присутствии несовершенной дислокации политипизация не имеет места, а образуется нормальная структура. На кристаллах  $\alpha$ -формы n-спиртов впервые обнаружены «дважды переплетенные спирали», т. е. переплетения двух узоров, которые сами являются переплетенными. Часть I см. РЖХим, 1956, 42514. Н. Г.

**71038. Винтовые дислокации и политипизм иодистого кадмия. Митчелл (Screw dislocations and polytypism of cadmium iodide. Mitchell Richard S.),** Philos. Mag., 1955, 46, № 381, 1141—1146 (англ.). Обнаружены новые формы  $CdJ_2$  (28 типов) и определена структура укладки для 7 из них. Подтверждена ранее высказанная (Forty A. J., Philos. Mag., 1951, 42, 1014) идея о политипизме  $CdJ_2$  как прямом результате наличия винтовых дислокаций различной величины в «идеальной структуре» типа 4H и скольжения вдоль [0001] в ней. Наглядно геометрически иллюстрируется образование ре-



шеток политипов. Установлено соответствие между высотой ступеней на гранях кристаллов  $\text{CdJ}_2$  (по Форти) и величинной соответствующих периодов политипов, обнаруженных автором. Кристаллы выращивались из водн. р-ров при комнатной т-ре и вынимались наугад для исследования рентгенографически, методом Вейсберга.

Н. Г.

**71039. Дифракция от дислокаций.** Судзук, Уиллис (Diffraction from dislocations. Suzuki T., Willis B. T. M.), Nature, 1956, 177, № 4511, 712 (англ.)

Путем прямого расчета и непосредственным наблюдением в диффрактометре Липсона оптич. дифракционной картины от двумерной решетки, моделирующей кристалл, установлено влияние наличия «краевой» дислокации на эффект дифракции. Перечисляются изменения интенсивности, положения и формы рефлексов. Результаты отличаются от полученных ранее (Wilson A. J. C., Research, 1950, 3, 387) на основе более приближенного расчета. Б. Н.

**71040 Д. Собственное поглощение ионных кристаллов.** Воронцова М. М., Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н. Одесск. ун-т, Одесса, 1956

**71041 Д. Кристаллохимия ванадики-ванадатов; их образование и роль в ванадиевых сернокислотных катализаторах.** Озеров Р. П., Автореф. дисс. канд. хим. н. Ин-т кристаллогр. АН СССР, М., 1956

**71042 Д. Нормальные жирные кислоты в твердом состоянии. Исследование кристаллической структуры.** Сидов (The normal fatty acids in the solid state. A crystal structure investigation. Sydow Erik von. Autoref. Gradualavhandling. Kem. Instn. Uppsala Univ., Uppsala), Svensk kem. tidskr., 1956, 68, № 4, 247—248 (англ.)

**71043 Д. Применение метода термографического анализа для выяснения причин, обуславливающих особенности кристаллофосфоров на основе сульфата кадмия.** Максимова Г. В., Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорг. химии АН СССР, М., 1956

**71044 Д. Рентгеноструктурное исследование комплексных соединений двухвалентного кобальта типа  $\text{CoX}_2 \cdot 2\text{A}$ .** Малиновский Т. И., Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т кристаллогр. АН СССР, М., 1956

**71045 Д. Рентгеноспектральный метод исследования химического состава в микрообластях сплава.** Ильин Н. П., Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т металлургии АН СССР, М., 1956

См. также: Исследования: рентгеногр. 71120, 71137, 71139, 71141, 71143, 71379, 71380, 71384, 71385, 71447, 71461, 71479, 72370; электрогр. 72374, 72402. Магнитный резонанс 70923. Фазовые превращения 71119. Природа хим. связи в кристаллах 72112—72115, 72119.

## ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

**71046. Молекулярная теория необратимых процессов в жидкостях.** Грин (Molecular theory of irreversible processes in fluids. Green H. S.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 3, 269—280 (англ.)

Считая, что локальное состояние жидкости описывается молекулярной плотностью  $n$ , т-рой и скоростью потока, автор вводит следующие обозначения:  $dx_q = dx^{(1)}; dx^{(2)}; \dots; dx^{(q)}$ , где  $dx^{(i)}$  —  $i$ -й элементарный объем,  $d\xi_q = d\xi^{(1)}d\xi^{(2)}; \dots; d\xi^{(q)}$ ,  $d\tau_q = d\tau^{(1)}d\tau^{(2)}; \dots; d\tau^{(q)}$  и  $d\tau_q = dx_q d\xi_q$ . Соответственно  $ndx_q$  есть вероятность того, что каждый объем  $dx^{(1)}; \dots; dx^{(q)}$  занят какой-нибудь молекулой, а  $f_q d\tau_q$  — вероятность того, что эти молекулы обладают скоростями в интервале  $d\xi^{(1)}d\xi^{(2)}; \dots$

$\dots; d\xi^{(q)}$ , так что функции  $n_q$  и  $f_q$  связаны соотношением  $n_q = \int f_q d\xi_q$  и в состоянии термодинамич. равновесия  $f_q = (\beta m / 2\pi) \times \exp(-1/2 \beta m \sum_{i=1}^q \xi^{(i)^2}) n_q$ , где  $\beta = (kT)^{-1}$ . Вводятся функции распределения по скоростям, определяемые ф-лой  $F_q = \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j (j!)^{-1} \times \int^{(j)} \dots \int f_{q+j} d\tau^{(1)} \dots d\tau^{(q)}$  и связанные с  $f_q$  соотношением  $f_q = \sum_{j=0}^{\infty} (j!)^{-1} \int^{(j)} \dots \int F_{q+j} d\tau^{(q+1)} \dots d\tau^{(q+j)}$ . При этом  $F_q$  определяются для некоторого конечного объема так, что  $F_q d\tau_q$  есть вероятность нахождения элементарных объемов  $dx^{(1)}, \dots, dx^{(q)}$  внутри  $V$ , занятого молекулами в некотором интервале скоростей, и других молекул вне  $V$ . Вводя величины  $N_q = \int F_q d\xi_q$ ,  $P_q = (q!)^{-1} \int N_q dx_q$  — вероятность нахождения  $q$  молекул в  $V$ , и активность  $z$ , определяемую ф-лой  $N_i = z N_0$ , автор получает соотношение  $F_q = F_0 \exp[\beta(q\chi - E_q)]$ , где  $\chi = \beta^{-1} [\ln z + 3/2 \ln(\beta m / 2\pi)]$  — термодинамич. потенциал Гиббса на одну молекулу,  $E_q = P_q + 1/2 m \sum_{i=1}^q \xi^{(i)^2}$ ,  $P_q = \sum_{j>i} \varphi^{(ij)}$ ,  $\varphi^{(ij)}$  — энергия взаимодействия молекул  $x^{(i)}$  и  $x^{(j)}$ . Энергия жидкости внутри  $V$  определяется ф-лой  $E = \sum_{q=1}^{\infty} (q!)^{-1} \times \int F_q E_q d\tau_q$ , а энтропия — ф-лой  $S = -k \sum_{q=0}^{\infty} (q!)^{-1} \times \int F_q \beta(q\chi - E_q - pV) d\tau_q$ . Получен также тензор давлений. В частных случаях равновесного состояния все термодинамич. величины совпадают с их равновесными значениями. Найдены ур-ния, определяющие изменение  $F_q$  со временем. В рамках теории доказана  $H$ -теорема. Е. Б.

**71047. К теории обмена энергией между поступательным и колебательным движением молекул.** Гайда (До теорії обміну енергією між поступальним і колибним рухом молекул. Гайда Р. П.) Физ. збірник. Львівськ. ун-т. Физ. сб. Львовск. ун-т, 1955, вып. 1 (6), 54—58 (укр.)

Рассматривая случай столкновения атома с двухатомной молекулой (атом налетает на молекулу в направлении прямой, соединяющей ядра молекулы), автор показывает, что результаты Джексона и Мотта (Jackson, Mott, Proc. Roy. Soc., 1932, A137, 703) справедливы лишь для переходов первого порядка ( $n \rightarrow n+1$ ), а для расчета переходов более высоких порядков необходимо учитывать более высокие приближения. Получена ф-ла вероятности перехода  $n \rightarrow n+2$ . Указывается на физ. необоснованность одного из предложенных ранее методов (Castellan C. W., Hulburt H. M., J. Chem. Phys., 1950, 18, 312). Е. Б.

**71048. Использование уравнения Больцмана при изучении ионизованных газов низкой плотности.** I. Ватсон, II. Брюкнер, Ватсон (Use of the Boltzmann equation for the study of ionized gases of low density. I. Watson Kenneth M., II. Brueckner K. A., Watson Kenneth M.), Phys. Rev., 1956, 102, № 1, 12—27 (англ.)

I. В пренебрежении столкновениями между отдельными частицами, но с учетом коллективных взаимодействий на больших расстояниях рассматривается ур-ние Больцмана для ионизированного газа низкой плотности, находящегося во внешнем электромагнитном поле. Ур-ние решено для статич. случая.

II. Проблема, сформулированная в части I, рассматривается для случая малых отклонений от статич. состояния, когда ур-ния Больцмана и Максвелла линеаризуются. Показано, что в случае сильных магнитных полей, когда

средний ларморовский радиус орбит частиц значительно меньше размеров системы, движение перпендикулярно магнитному полю описывается гидродинамич. ур-ниями. Рассмотрены некоторые приложения. Е. Б.

71049. Заметка о течении газа через очень тонкие трубки. Серс (A note on the flow of gases through very fine tubes. Sears J. W.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 7, 1252—1253 (англ.)

Показано, что закон Кнудсена (Knudsen M., Ann. Physik, 1939, 28, 75) может быть видоизменен для потоков газа через очень тонкие трубки (при сравнении диаметра трубки с длиной свободного пробега). Е. Б.

71050. Потенциальная энергия молекулы в жидкости: расчет для аргона. Джирифалко (Potential energy of a molecule in a liquid: calculations for argon. Girifalco L. A.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 617—618 (англ.)

Предложенным автором методом (РЖХим, 1956, 42534) рассчитана потенциальная энергия молекулы в жидком аргоне. Результаты для 88,4° К представлены графиком. Получена ф-ла для функции распределения. Е. Б.

71051. Потенциальная энергия молекулы в жидкости. Вайниард (Potential energy of a molecule in a liquid. Vineyard George H.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 617 (англ.)

Заметка к РЖХим 1956, 42534. А. А. 71052. Дисперсия воздуха в видимой области спектра. Коронкевич, В. П., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 1, 85—89

На аппаратуре, предложенной А. А. Лебедевым (Сб. работ комиссии по единицам мер. Изв. АН СССР, 1938, 77), измерена дисперсия сухого лишенного углекислоты воздуха в области спектра 4471—6678 Å. Коэфф. В и С в дисперсионной ф-ле  $n-1 = (A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4) F(p, t)$  ( $n$  — показатель преломления,  $A, B$  и  $C$  — константы,  $\lambda$  — длина волны и  $F(p, t)$  — функция только давления и  $t$ -ры) равны  $B = 1,5187 \cdot 10^{-6}$  и  $C = 0,01379 \cdot 10^{-6}$ . При 20° и 760 мм рт. ст.  $(n-1) \times 10^6 = 267,982 + 1,5187/\lambda^2 + 0,01407/\lambda^4$  (в тексте опечатка: вместо  $10^3$  стоит  $10^{-6}$ ). Е. Б.

71053. Молекулярная теория рассеяния света. Фиксман (Molecular theory of light scattering. Fixman Marshall), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 11, 2074—2079 (англ.)

Излагается молекулярная теория рассеяния света, основанная на рассмотрении ур-ний Максвелла для однокомпонентной среды, молекулы которой изотропно рассеивают свет. Результаты являются обобщением ф-лы Эйнштейна на случай флуктуаций недиагональных компонент тензора диэлектрич. поляризуемости и согласуются с феноменологич. теорией Эйнштейна. Е. Б.

71054. О пределе использования уравнений состояния. Канджар (There's a limit to use of equations of state. Sanjar Lawrence N.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 2, 113—116 (англ.)

Указывается на ограниченную применимость некоторых предложенных ур-ний состояния. Библ. 14 назв. Е. Б.

71055. Определение критических параметров неассоциированных жидкостей. Об обобщении теоремы соответственных состояний. Часть V. Ридель (Die Bestimmung unbekannter kritischer Daten von nicht assoziierten Stoffen. Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände, Teil V. Riedel R.), Chem.-Ing.-Techn., 1955, 27, № 8/9, 475—480 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод определения крит. объема и давления неассоциированных жидкостей, разработанный в предыдущих частях (часть IV РЖХим, 1956), обобщен для расчета крит. т-ры. Приведены номограммы, облегчающие нахождение всех крит. параметров. Сопоставление результатов вычислений с наблюдаемыми величинами указывает на хорошее

согласие метода с опытом. Часть IV см. РЖХим, 1956, 67784. В. Ц.

71056. Диэлектрическая постоянная жидкой трифторуксусной кислоты. Гаррис, О'Конский (The dielectric constant of liquid trifluoroacetic acid. Harris Frank E., O'Konski Chester T.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 17, 4317—4318 (англ.)

Измерены следующие значения диэлектрич. постоянной трифторуксусной к-ты (в скобках — т-ры в °C): 9,54 (—10), 9,21 (0), 10 (8,90), 8,55 (20), 8,26 (30). Результаты удовлетворительно согласуются с одними измерениями (Dannhauser W., Kole R. H., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 6105) и приблизительно в 4 раза меньше других (Simons J. H., Lorentzen K. E., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4746). Обсуждаются возможные причины расхождений. Е. Б.

71057. Диэлектрическая постоянная воды от 0 до 100°. Малмберг, Мэрriott (Dielectric constant of water from 0° to 100° C. Malmberg C. G., Marriott A. A.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 56, № 1, 1—8 (англ.)

Предложен метод прецизионного измерения диэлектрич. постоянной жидкостей. Полученные значения диэлектрич. постоянной воды описываются ф-лой:  $\epsilon = 87,740 - 0,40008t + 9,398 (10^{-4}) t^2 - 1,410 (10^{-6}) t^3$ . Е. Б.

71058. Температурная диссоциация в жидких диэлектриках. Кочарль, Бахышов (Maе диэлектрикарда температур диссоциациясы. Кфчэрли К., Бахышов А.), Элми эсэрлэр. Азерб. университети. Уч. зап. Азерб. ун-т, 1955, № 12, 31—36 (азерб.; рез. русс.)

Экспериментально исследовалась температурная зависимость электропроводности и вязкости масла МК-22 и его 3, 5, 10 и 20%-ных смесей с нитробензолом, обладающим высокой диссоциирующей способностью. С увеличением примеси нитробензола в смеси электропроводность растет, а вязкость падает. Вязкость и электропроводность МК-22 и перечисленных смесей в зависимости от т-ры подчиняются экспоненциальному закону. С увеличением в смеси процентного содержания нитробензола увеличивается число частиц, переносящих заряды, а температурная диссоциация меняется незначительно. В МК-22 молекулярная связь слабее ионной. При добавлении в МК-22 нитробензола молекулярная связь становится сильнее ионной. Е. Б.

71059. Диэлектрическое насыщение. Шеллман (Dielectric saturation. Schellman John A.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 912—913 (англ.)

Обсуждаются возможные пути теоретич. истолкования выполненных ранее экспериментов (Malsch J., Physik. Z., 1929, 30, 837; Ann. Phys., 1927, 84, 841). Е. Б.

71060. Рентгенографическое исследование пропилового и бутилового спиртов. Голик А. З., Скришевский А. Ф., Равикович С. Д. (Рентгенографічне дослідження пропилового та бутилового спиртів. Голик О. З., Скришевський А. Ф., Равікович С. Д.), Доповіді АН УРСР, 1954, №5, 336—340 (укр.; рез. русс.)

Получены кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и функции радиального распределения жидких пропилового и бутилового спиртов. Обе функции радиального распределения имеют по два максимума, первый из них соответствует наименьшим внутримолекулярным расстояниям, второй — остальным внутримолекулярным расстояниям, а также расстояниям между ОН-группами соседних молекул. Результаты использованы для обсуждения возможных структур молекул пропилового и бутилового спиртов. Показано, что с полученными функциями радиального распределения согласуются плоская структура пропилового и пространственная структура бутилового спиртов. Е. Б.

**71061.** Плотность жидкого фтора между 67 и 103 °K. Джарри, Миллер (The density of liquid fluorine between 67 and 103 °K. Jarry Roger L., Miller Henry C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1552—1553 (англ.)

Результаты измерения зависимости плотности  $d$  жидкого фтора от  $t$ -ры  $T$  в интервале 67—103 °K описываются ур-нием  $d = 1,907 - 2,201 \cdot 10^{-5} T - 2,948 \cdot 10^{-8} T^2$  с точностью 0,1% в плотности при погрешности 0,05° в  $t$ -ре. Е. Б.

**71062.** Самодиффузия в жидкой ртути. Нахтриб, Пти (Self-diffusion in liquid mercury. Nachtrieb Norman H., Petit Jean), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 746—750 (англ.)

Измерен коэфф. самодиффузии  $D$  жидкой ртути. При атмосферном давлении  $D = 8,5 \cdot 10^{-6} \exp(-1005/RT)$  см<sup>2</sup> сек<sup>-1</sup> при 0—98°. При 30° до давл. 8366 кг/см<sup>2</sup>  $\lg D = 0,572 T_{пл}/T - 4,348$  или  $\lg D = -4,7889 - 9,637 \cdot 10^{-6} P$  (кг/см<sup>2</sup>). Результаты обсуждаются с точки зрения модели неидеальной кристаллич. решетки для жидкости. Описана аппаратура. Е. Б.

**71063.** Изучение структуры переохлажденного жидкого висмута методом электронной дифракции. Такаги (Electron-diffraction study of the structure of supercooled liquid bismuth. Takagi Miekio), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 4, 396—405 (англ.)

Пленки висмута средней толщины ~ 50 Å получались путем сублимации в вакуированной камере и исследовались выше и ниже точки плавления (271°) методом наблюдения дифракционной картины отраженных электронов. Предложен метод оценки систематич. искажений, свойственных этому методу, и, таким образом, уточнения полученных данных. Получены кривые радиального распределения при 400, 271, 175, 130 и 110° (немного выше  $t$ -ры затвердевания). Кривые систематически меняются с  $t$ -рой. Показано, что при 110° порядок расположения атомов близок к порядку твердого висмута. Е. Б.

**71064.** Свойства жидкостей и газов в области технических давлений. Франк (Stoffeigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten im Gebiet technischer Drucke. Franck E. U.), Chem.-Ing.-Techn., 1955, 27, № 8/9, 473—474 (нем.)

Обзор. Библ. 20 назв. А. А.

**71065.** Толщина фронта ударной волны и объемная вязкость многоатомных газов. Андерсен, Хорниг (Shock front thickness and bulk viscosity in polyatomic gases. Andersen W. H., Hornig D. F.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 767—770 (англ.)

Известным методом (РЖХим, 1954, 17781) измерена толщина фронта ударной волны в газообразных CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O при числе Маха 1,370. Результаты удовлетворительно описываются ф-лами, полученными с учетом только эффектов сдвиговой вязкости и теплопроводности. Поэтому толщина фронта ударной волны в многоатомных газах может быть теоретически объяснена без предположения о их большой объемной вязкости. Разница между эффективной и сдвиговой вязкостью (~10%) может быть, повидимому, объяснена возникновением вращательных возбуждений, так что молекулы исследованных газов в ударной волне вносят вклад лишь в трансляционную и вращательную часть теплоемкости. Отсутствие колебательных возбуждений в ударной волне свидетельствует о том, что большое поглощение звука в этих газах по сравнению с рассчитанным с учетом сдвиговой вязкости объясняется наличием колебательных возбуждений. Возбуждение колебательных состояний не может явиться причиной действительной (не комплексной) объемной вязкости. Е. Б.

**71066.** Теплопроводность некоторых многоатомных паров. Мельникова В. Н., Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, вып. 51, 83—92

Методом нагретой нити (Тимрот Д. Л., Варгафтик Н. Б., Изв. Всес. теплотехнологич. ин-та, 1935,

№ 9) измерены с погрешностью < 1% теплопроводности ( $\lambda$ , в ккал/м час град) паров C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH (I) в интервале 70—380° и теплоносителя даутерма (II) (эвтектич. смесь 26,5% дифенила и 73,5% дифенилового эфира) в интервале 200—400°. Для I  $\lambda = \lambda_0 + at + bt^2$ , где  $\lambda_0 = 114 \cdot 10^{-4}$ ,  $a = 0,72 \cdot 10^{-4}$ ,  $b = 1,21 \cdot 10^{-7}$ . Для II  $\lambda$  меняется от  $199 \cdot 10^{-4}$  при 214° до  $348 \cdot 10^{-4}$  при 379°. В. Ф.

**71067.** О температурной зависимости скорости ультразвука в формиатах при низких температурах. Калынов В. А., Романова В. М., Сб. студ. науч. работ по естеств.-матем. циклу. Моск. обл. пед. ин-т, 1956, 1, 65—71

Оптическим методом (дифракция света на ультразвуковых волнах в жидкости) измерена скорость ультразвука в формиатах от -40 до +20°. Результаты описываются ур-нием  $v = v_0(1 - \alpha t)$ . Аналогично изменяется плотность  $\rho = \rho_0(1 - \beta t)$ . Постоянные  $v_0$ ,  $\alpha$ ,  $\rho_0$  и  $\beta$  соответственно равны: для метилформиата 1248; 0,00313; 1,014; 0,00123; этилформиата 1254; 0,00297; 0,953; 0,00147 и бутилформиата 1282; 0,00265; 0,915; 0,00126. Результаты обсуждаются с точки зрения закона соответственных состояний и правил Лагеманна и Рао. Е. Б.

**71068.** Поглощение ультразвука в легких газах. Темпест, Парбрук (Absorption of ultrasound in light gases. Tempest W., Parbrook H. D.), Nature, 1956, 177, № 4500, 181 (англ.)

Наиболее точные интерферометрич. измерения поглощения ультразвука в газах дают ошибку  $\pm 20\%$ . Авторы разработали импульсный метод измерения поглощения ультразвука (частота 1 Мгц, давление газа 0,2—2,0 атм), обеспечивающий точность  $\pm 5\%$ . Измеренный этим методом коэфф. поглощения звука превосходит величину, рассчитанную согласно классич. теории, в случае кислорода в  $1,240 \pm 0,025$  раза, а в случае азота в  $1,235 \pm 0,015$  раза. Б. К.

**71069.** Определение коэффициента поглощения ультразвука в жидкостях термометрическим методом. Гроссетти (Determination of the ultrasonic absorption coefficient in liquids by the thermal method. Grossetti E.), Nuovo cimento, 1956, 3, № 4, 673—676 (англ.; рез. итал.)

Аномально большое поглощение ультразвука в некоторых жидкостях (напр. в бензоле) может объясняться большой мощностью ультразвуковой волны, излучаемой пьезокварцевым преобразователем. В результате большой мощности возникает кавитация и акустич. течения, приводящие к диссипации энергии. Измерения подтверждают возрастание неточности в определении повышения  $t$ -ры и, следовательно, коэфф. поглощения  $\alpha$  при увеличении мощности ультразвуковых колебаний. Указывается, что при соответствующих предосторожностях удается термометрич. методом получать воспроизводимые значения  $\alpha$ , согласующиеся с измеренными другими способами; в частности для бензола термометрич. измерения приводят к величине  $\alpha$  от  $2,45 \cdot 10^{-2}$  до  $3,01 \cdot 10^{-2} \pm 0,17 \cdot 10^{-2}$  см<sup>-1</sup>. Б. К.

**71070.** Исследование поглощения ультразвуковых волн в бензиловом спирте импульсным методом. Горбунов М. А. Сб. студ. науч. работ по естеств.-матем. циклу. Моск. обл. пед. ин-т, 1956, 1, 39—56

На частотах 6,4 и 11,4 Мгц измерены коэфф. поглощения ультразвука в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH. С ростом  $t$ -ры (от -17 до 40°) величина  $\alpha/\nu^2$  убывает круто при  $t$ -рах, близких к  $t$ -ре затвердевания, и более медленно — при  $t$ -рах от комнатной и выше. Величина  $\alpha/\nu^2$  как функция частоты сохраняет постоянное значение. Скорость ультразвука от -12 до +17° падает линейно. Результаты подтверждают факт уменьшения абс. величины коэфф. поглощения с ростом асимметрии молекул. Подробное описание установки для исследования ультразвукового поля импульсным методом. Е. Б.



**71071. Исследование поглощения ультразвука в орто- и метаксилолах импульсным методом по линии насыщения. Заливский В. Н., Зипир А. Д.** Сб. студ. науч. работ по естеств. - матем. циклу. Моск. обл. пед. ин-т, 1956, 1, 32—38

С целью выяснения влияния структурных изменений в молекулах жидкости на поглощение звука и объемную вязкость измерены коэфф. поглощения ультразвука в орто- и метаксилолах соответственно на 7,6 Мгц от 19,5 до 322,5° и 15,1 Мгц от 17 до 275°. Найдено, что для одних и тех же т-р в пределах всего температурного интервала объемная вязкость метаксилола несколько больше, чем ортоксирола. Эксперим. и стоковское поглощения качественно согласуются во всем температурном интервале. Стоковское поглощение имеет для ортоксирола при 90° и для метаксирола при 60° слабо выраженный минимум, тогда как экспериментальное растет во всем интервале. Поглощение, вызванное сдвиговой вязкостью, составляет 6,4—11,4% общего поглощения для ортоксирола и 5,7—8,7% для метаксирола. Эксперим. поглощение на всем температурном интервале для метаксирола несколько выше, чем для ортоксирола при тех же т-рах. Предложена улучшенная методика измерений.

Е. Б.

**71072. Термоосмос инертных газов через каучуковую мембрану. Бэрман, Кёниг** (Thermo-osmosis of rare gases through a rubber membrane. Bearman Richard J., Koenig Frederick O.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 691 (англ.)

На аппаратуре, усовершенствованной по сравнению с описанной ранее (Denbigh K. G., Raumann G., Proc. Roy. Soc. 1952, A210, 377), наблюдался термоосмос CO<sub>2</sub> и инертных газов (за исключением Rn) через каучуковую мембрану при 33—34,5°. По эксперим. данным рассчитаны теплоты переноса и проницаемости.

Е. Б.

**71073. Влияние ван-дер-ваальсовых поправок на температуру перехода смесей He<sup>3</sup>—He<sup>4</sup>. Бхагат** (Effect of the Van der Waals' corrections on the transition temperature of He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> mixtures. Bhagat S. M.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, A21, № 3, 165—169 (англ.)

На основе известной теории (Heer C. V., Daunt J. G., Phys. Rev., 1951, 81, 447—454) рассматривается влияние примеси He<sup>3</sup> в жидком He II на т-ру λ-перехода. Р-р He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> считается смесью независимых идеальных газов. При некоторых упрощающих предположениях вычислена свободная энергия смеси He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup>. Найдено отношение  $T_{\lambda}$  р-ра к  $T_{\lambda}$  в чистом He II. Автор считает, что его теория лучше согласуется с экспериментом, чем теория Хира и Даунта.

В. Ж.

**71074. Скорость переноса гелия в пленке от 0,14° до 2,19° К. Уэринг** (Helium film transfer rate from 0.14 to 2.19° K. Waring R. K., Jr), Phys. Rev., 1955, 99, № 6, 1704—1707 (англ.)

Измерена скорость движения подвижной гелиевой пленки по поверхности стекла «пирекс» как функция т-ры в интервале от 0,14° К до λ-точки. Основные измерения проведены с пленкой, перетекающей под действием градиента т-ры; для сравнения на том же приборе при 1,1° К выполнены измерения с пленкой, перетекающей под действием разности давлений. Установлено, что скорость переноса пленки под действием градиента давлений при 1,1° К в два раза меньше, чем в первом случае. Ниже 1° К скорость течения пленки увеличивается с понижением т-ры примерно на 10%.

К. З.

**71075. Влияние скорости течения пленки He II на ее толщину. Которович В. М., Ж.** эксперим. и теор. физики, 1956, 30, № 4, 805

Получена оценка толщины пленки He II в зависимости от скорости ее перетекания.

Е. Б.

**71076. Оптическая активность и стеклование. Бажен**

нов Н. М., Волькенштейн М. В., Болоти-

на И. А., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 11, 1861—1863  
Исследовался температурный ход вращения плоскости поляризации в канифоли. На графике  $\varphi(T)$  зависимости угла вращения  $\varphi$  от т-ры  $T$  имеется характерный излом в точке перехода канифоли в стеклообразное состояние при  $T_1 = 24^\circ$ . Теоретич. соображения указывают на то, что исследование температурного хода оптич. активности дает новый чувствительный метод изучения стеклования, позволяющий не только без труда установить наличие перехода, но и отдельно исследовать эффекты, связанные с изменением упаковки молекул (ход  $d\rho/dT$ , где  $\rho$  — плотность) и с изменением межмолекулярного взаимодействия, определяющим ход  $dg/dT$ , где  $g$  — молекулярная постоянная вращения (гирации). Межмолекулярное взаимодействие значительно слабее изменяется при  $T < T_1$ , чем при  $T > T_1$ . Предложенный метод особенно полезен в случае отсутствия водородных связей.

Е. Б.

**71077 К. Теория жидкости. Харасима.** (液體論. 原島 鮮) • 岩波書店, 211頁, 250圓. Иванами сётэн, 1954, 211 стр., 250 иен. Кокуни соппабушу мокуроку, Japan Nat. Bibliogr., 1954, 6, № 1, 13 (япон.)

См. также: Термодинамика 71094—71098, 71102, 71104, 71116, 71124, 71149. Межмолек. взаимодействие 70931, 70932. Строение и физ. характеристики 70929. Др. вопр. 70878, 70879, 70930

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

**71078. Радиоактивность и химия. Жордан** (Radioactivité et chimie. Jordan P.), Schweiz. techn. Z., 1956, 53, № 21-22, 462—471 (франц.; рез. нем.)

Обзор

М. П.

**71079. Измерения поглощения гамма-излучения Co<sup>60</sup>. Кестхойи** (Absorption measurements with Co<sup>60</sup> gamma radiation. Keszthelyi L.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1955, 5, № 3, 269—274 (англ.; рез. русс.)  
Измерялись массовые коэфф. поглощения  $\gamma$ -лучей Co<sup>60</sup>. Измерения проводились с кристаллом NaJ(Tl) с коллимированным и неколлимированным пучком  $\gamma$ -лучей. Получены массовые коэфф. поглощения следующих соединений ( $\text{см}^2/\text{г}$ ): NaJ (0,5 ат. % Tl)  $0,05141 \pm 0,00021$ ; KBr  $0,05216 \pm 0,0002$ ; KCl  $0,05499 \pm 0,00036$ ; NaCl  $0,05422 \pm 0,00032$ ; нафталин  $0,0604 \pm 0,00042$ ; Pb  $0,05738 \pm 0,00023$ . Из этих данных вычислены поперечные сечения поглощения следующих элементов: J ( $10,73 \pm 0,06$ ), Br ( $6,687 \pm 0,067$ ), Cl ( $3,191 \pm 0,031$ ), K ( $3,615 \pm 0,055$ )  $\cdot 10^{-24}$   $\text{см}^2/\text{атом}$ . Полученные эксперим. значения в пределах ошибок опытов совпадают с теоретическими.

Л. Б.

**71080. Производство и применение изотопов, обогащенных электромагнитным методом. Смит** (Production and utilization of electromagnetically enriched isotopes. Smith M. L.), Nature, 1956, 177, № 4500, 157—161 (англ.)

Отчет о конференции в Харуэлле (сентябрь 1955 г.).

В. Л.

**71081. Метод извлечения U<sup>233</sup> из тория, облученного в ядерном реакторе. Шези А., Реньо П.** В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Международ. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 174—179

Описан метод разделения Th, U<sup>233</sup> и Pa<sup>233</sup> с помощью ионного обмена. Облученный Th выдерживают в течение 3—4 месяцев. Процесс состоит из следующих стадий: растворение Th, поглощение Pa и U на анионите, последовательное вымывание Pa и U, регенерация HCl и Th. Облученный Th растворяют в 11 н. HCl, содержащей 0,01 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, который облегчает растворение. После



фильтрации р-р доводят до состава: Th 0,5—0,6 М, HCl 8 н., отношение  $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 : \text{Th}] \sim 0,003$ . Этот р-р со скоростью  $2 \text{ см}^3/\text{см}^2 \text{ мин}$  пропускают через колонку, заполненную анионообменной смолой А 300 D в форме R — Cl. При этом U и Pa сорбируются, а Th остается в р-ре. Смолу промывают 10-кратным (к объему смолы) объемом 8 н. HCl. Коэфф. очистки Th от  $\text{Pa}^{233} > 0,5 \cdot 10^3$ .  $\text{Pa}^{233}$  вымывается из адсорбента приблизительно 6-кратным объемом р-ра 0,1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 8 \text{ н. HCl}$ . Затем вымывается  $\text{U}^{233}$  8-кратным объемом 0,5 н. HCl. Коэфф. очистки U  $\sim 500$ . Для дополнительной очистки р-р U можно довести до состава: HCl 0,1 н., F<sup>-</sup> 0,01—0,02 М и пропустить через катионит типа Пермутит C50 (аналогичный Дауэкс 50) в кислой форме. При этом  $\text{Pa}^{233}$  поглощается слабо. Из катионита U вымывается 4 н. HCl. Коэфф. очистки  $\sim 100$ . Р-р очищенного Th и первая промывная вода упариваются до 2 М по Th. Отогнанная HCl используется. Th осаждается  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , оксалат Th отфильтровывается, а фильтрат соединяется с новой порцией р-ра, поступающего на упаривание. Из р-ра Pa HCl также регенерируется упариванием до  $1/10$  первоначального объема. Извлечение Pa, U и Th  $\sim 98\%$ . Недостаток метода — коррозионная активность HCl.

**71082. Получение  $\text{F}^{18}$ . Банкс** (Production of fluorine-18. Banks H. O., Jr), Nucleonics, 1955, 13, № 12, 62 (англ.)

Плавный  $\text{LiNO}_3$  в виде гранул в оболочках из полиэтилена облучался нейтронами в реакторе. После растворения облученного  $\text{LiNO}_3$  в воде и добавления носителя (KF) осаждался  $\text{PbCl}_2$ , захватывающий F<sup>-</sup> в виде  $\text{PbF}_2$ . Осадок растворялся в щелочи и Pb отделялся в виде  $\text{PbSO}_4$ . Препарат радиохимически чист. Для кол-ва в-ва  $> 1 \text{ г}$  этот метод непригоден из-за термич. распада  $\text{LiNO}_3$  при облучении и затруднений при осаждении  $\text{PbCl}_2$ . В этом случае для облучения применялся  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . После растворения в  $\text{HNO}_3$  и введения носителя (KF) из р-ра осаждалась  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaF}_2$ . Осадок растворялся в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и р-р пропускался сквозь ионообменную колонку в р-р KOH. При облучении  $1 \text{ г Li}_2\text{CO}_3$  в течение 24 час. ( $3,6 \cdot 10^{12}$  нейтронов/1  $\text{см}^2/\text{сек}$ ) получается 2 мюри  $\text{F}^{18}$ . Выход при хим. разделении 80—85%. Процесс занимает  $\sim 1,5$  часа.

**71083. Отсутствие обмена  $\text{F}^{18}$  между HF и фторированными метанами. Богс, Ван-Артсдален, Броз** (Non-exchange of  $\text{F}^{18}$  between HF and fluorinated methanes. Boggs James E., Van Artsdalen E. R., Brosi A. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24; 6505—6506 (англ.)

С помощью  $\text{F}^{18}$  установлено отсутствие обмена между HF и  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CF}_4$  или  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  при т-рах вплоть до  $500^\circ$ , а также между HF и  $\text{CH}_3\text{F}$  при т-рах вплоть до  $400^\circ$  в течение 1 часа в газовой фазе в Ni-сосуде.  $\text{F}^{18}$  получался облучением нейтронами  $\text{F}^{19}$  (в виде  $\text{NH}_4\text{F}$ ) или  $\text{LiF}$  ( $\text{LiF}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ).

**71084. Разделение  $\text{C}^{14}\text{O}^{16}$  и  $\text{C}^{12}\text{O}^{18}$  путем термодиффузии.**

Врис, Харинг, Слотс (Separation of  $\text{C}^{14}\text{O}^{16}$  and  $\text{C}^{12}\text{O}^{18}$  by thermal diffusion. Vries A. E., de Haring A., Slots W.), Physica, 1956, 22, № 3, 247—248 (англ.)

Исследовано разделение смеси  $\text{C}^{14}\text{O}^{16}$ ,  $\text{C}^{12}\text{O}^{18}$  и  $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$  в термодиффузионной колонке длиной 5 м.  $\text{C}^{14}\text{O}^{16}$  присутствовала в индикаторных кол-вах; конц-ия  $\text{C}^{12}\text{O}^{18}$  была равна 0,2%. Найдено, что обогащение по  $\text{C}^{14}\text{O}^{16}$  в нижней части колонки несколько превышает обогащение по  $\text{C}^{12}\text{O}^{18}$ . Коэфф. термодиффузии между  $\text{C}^{14}\text{O}^{16}$  и  $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$  на  $15 \pm 3\%$  больше, чем между  $\text{C}^{12}\text{O}^{18}$  и  $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ .

**71085. Простой и чувствительный метод определения радиоуглерода ( $\text{C}^{14}$ ). Сверак** (Eine einfache und empfindliche Methode zur Bestimmung von Radiokohlenstoff ( $\text{C}^{14}$ ). Sverak L.), Mikrochim. acta, 1956, № 4—6, 1068—1074 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан метод определения  $\text{C}^{14}$  в виде  $\text{CO}_2$  (без гасящих добавок) в Г.—М.-счетчике с внешней гасящей схемой. Для снижения фона помимо Pb-защиты применена защита из кольца счетчиков, включенных на антисовпадение с основной счетной трубкой (достигается снижение фона в 10 раз). Эффективность счета  $\sim 80$ —90%.

**71086. Измерение активности  $\text{C}^{14}$  [для определения возраста углерода] с помощью метанового пропорционального счетчика. Берк, Мейнштейн** ( $\text{C}^{14}$  dating with a methane proportional counter. Burke W. H., Jr, Meinschein W. G.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 12, 1137—1140 (англ.)

Исходный материал для анализа,  $\text{CO}_2$ , поглощают 2 н. KOH, разлагают карбонат уксусной к-той и собирают  $\text{CO}_2$  в Cu-бомбу, охлаждаемую жидким  $\text{N}_2$ . Из бомбы  $\text{CO}_2$  переводят в прибор для конверсии, где смесь  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  многократно пропускают над Ru-катализатором (Fischer, Bahr, Meusel, Brennstoff-Chemie, 1935, 16, 466), нагретым до  $475^\circ$ . Образующуюся при р-ции воду вымораживают, после чего  $\text{CH}_4$  собирают в ловушку, охлаждаемую жидким  $\text{N}_2$ , и избыток  $\text{H}_2$  откачивают. Далее  $\text{CH}_4$  переводят в бомбу из нержавеющей стали, содержащую  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (для осушки  $\text{CH}_4$ ). Чистота  $\text{CH}_4$  по масс-спектрометрическому анализу  $> 99\%$ , примесь  $\text{H}_2 < 0,3\%$ , остальное — CO. Выход  $\text{CH}_4$  (до откочки избытка  $\text{H}_2$ )  $> 99\%$ , при откочке  $\text{H}_2$  теряется до 5%  $\text{CH}_4$ . Очищ.  $\text{CH}_4$  вводится в счетчик (до давл. 2 атм). При измерении активности пробы и фона в течение 24 час. в счетчике, содержащем 0,85 г углерода, проба материала возрастом 34 000 лет имеет активность  $\text{C}^{14}$ , вдвое превышающую стандартную статистич. ошибку.

**71087. Определение трития в воде, меченной этим изотопом. Финкельштейн, Леземпль** (Le dosage du tritium dans l'eau tritiée. Finkelstein A., Lesimple M.), J. Nuclear Energy, 1955, 2, № 2, 101—109 (франц.; рез. англ.)

Предложен метод определения  $\text{H}^3$  в виде ацетилен (II). На 0,1—1,5 мл воды действовали в вакууме 3 г  $\text{CaC}_2$  (р-ция идет  $\sim 1$  час). После очистки вымораживанием I был использован для измерения активности  $\text{H}^3$  в Г.—М.-счетчике и в ионизационной камере (ИК). Счетчики заполнялись Ag (давл. 8—10 см рт. ст.) с добавкой I до парц. давл. 1—5 см рт. ст. ИК объемом 1800  $\text{см}^3$  и напряжением 230 в заполнялась Ag (давл. 20 см рт. ст.) с добавкой измеряемого I. Получена линейная зависимость ионизационного тока от содержания  $\text{H}^3$  в воде. При постоянной активности пробы ионизационный ток не зависит от давления I в пределах 2,6—39 см рт. ст. Параллельный анализ одной и той же пробы воды в ИК в виде I и в виде  $\text{H}_2$  (выделенного р-цией с амальгамой Mg) показал, что с I получают несколько заниженные результаты, откуда авторы делают вывод о наличии изотопного эффекта у р-ции  $2 \text{ H}_2\text{O} + \text{CaC}_2 = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  с коэфф. обогащения твердой фазы  $1,025 \pm 0,015$ . С помощью двух счетчиков разной длины проведена калибровка ИК по абс. активности  $\text{H}^3$ . Полученная константа калибровки близка к рассчитанной теоретически из параметров ИК.

**71088. Валентные состояния  $\text{P}^{32}$ , образующегося при реакции  $\text{S(n, p)}$ . Фомин В. В., Маслова Р. Н., Ж. неорг. химии, 1956, 1, № 2, 337—341**

Исследовано распределение радиофосфора, образующегося при бомбардировке S быстрыми нейтронами, между  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ . Облучению подвергались р-ры  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а также твердые  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . При облучении кристаллич. сульфатов радиофосфор осаждается главным образом с фосфатом. При облучении р-ров сульфатов с носителями для фосфора, а также при облучении р-ров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с носителями и без них радиофосфор приблизительно равномерно распределяется между всеми тремя формами. При облучении р-ров сульфатов без носителей образуется главным образом  $\text{PO}_4^{3-}$ .

**71089. О химическом состоянии  $P^{32}$  и  $P^{33}$  в мишени из серы.** Нильссон (On the chemical state of  $^{32}P$  and  $^{33}P$  in a sulphur target. Nilsson Gösta), Acta chem. scand., 1956, 10, № 1, 94—105 (англ.)

Определены выходы  $P^{32}$ ,  $P^{33}$  и  $S^{35}$  при облучении  $S$  нейтронами в зависимости от расстояния мишени от центра активной зоны реактора (т. е. при разных соотношениях между интенсивностями тепловых и быстрых нейтронов). При растворении облученной мишени в  $CS_2$  значительная доля  $P^{32}$  и  $P^{33}$  (примерно в равной степени для обоих изотопов) задерживалась в нерастворимой в  $CS_2$  фракции  $S_{\mu}$  (аморфной  $S$ ), которая практически не захватывала  $S^{35}$ . При этом радиофосфор отделялся от основной массы стабильной  $S$  и  $S^{35}$ . Отношение  $P^{32} : P^{33}$  в захваченной на  $S_{\mu}$  фракции радиофосфора, которое определялось путем анализа кривых поглощения, возрастает с увеличением расстояния мишени от активной зоны реактора в соответствии с кривыми сечений  $r$ -ций  $S^{32}(n, p)P^{32}$  и  $S^{33}(n, p)P^{33}$ . При попытке десорбировать радиофосфор из  $S_{\mu}$  действием различных соединений  $P$  лишь  $H_2PO_4$  и  $H_3PO_4$  вытесняли небольшие кол-ва радиофосфора. Путем осаждения  $MgNH_4PO_4$  из водн. вытяжки, полученной взбалтыванием  $p$ -ра облученной серы в  $CS_2$  с водн.  $p$ -ром  $H_3PO_4 + H_2PO_4 + H_2SO_4$ , определена доля  $P^{32}$  и  $P^{33}$ , присутствующих в виде  $P(5+)$ . Существенной разницы в поведении  $P^{32}$  и  $P^{33}$  при этом не установлено. Автор считает, что помимо адсорбции захват радиофосфора на  $S_{\mu}$  может быть связан с образованием небольших включений  $S_{\mu}$  в  $S$ -мишени при плавлении (или испарении) и быстром затвердевании  $S$  вдоль пути горячих атомов  $P^{32}$  или  $P^{33}$ . Эти включения образуются только вокруг  $P^{32}$  и  $P^{33}$ , так как энергия отдачи  $S^{35}$  слишком мала. При облучении в реакторе часть  $S_{\mu}$ -фракции превращается в  $S'_{\mu}$ , что вызывает переход соответствующей части радиофосфора в растворимую в  $CS_2$  часть серы. Доля радиофосфора, переходящая таким образом, рассчитана теоретически и оказалась равной 50%. Рассчитан коэфф. разделения двух атомов с разными пробегами при отдаче путем вылета из сферич. частицы в окружающую среду и оценена возможная степень разделения  $P^{32}$  и  $P^{33}$  при облучении  $S$  в виде колл. частиц.

**71090. Изотопные эффекты при радиационном захвате тепловых нейтронов.** Холл, Сутин (Isotope effects in radiative thermal neutron capture. Hall R. M. S., Sutin N.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 3, 184—191 (англ.)

С помощью хроматографич. метода исследовано распределение радиоактивности между различными хим. формами  $Sb$ , образующимися при облучении тепловыми нейтронами кристаллич. трифенилстибна (I), и определено отношение  $Sb^{122} : Sb^{124}$  в каждой из выделенных фракций путем анализа кривых распада. 80% радиоактивности распределилось между I,  $C_6H_5SbO$ ,  $(C_6H_5Sb)_2O$ ,  $(C_6H_5)_2SbO(OH)$ ,  $(C_6H_5)_3SbO(OH)_2$  и свободной  $Sb$ . Отношение  $Sb^{122} : Sb^{124}$  изменялось от 1,37 для I до 0,88 для  $Sb$ . Распределение  $Sb^{124}$  между различными хим. формами сопоставлено с аналогичным распределением  $As^{76}$ , найденным при облучении  $(C_6H_5)_3As$  (II) (РЖХим, 1956, 38938). Отношение  $Sb^{75} : Sb^{124}$  изменялось от 0,66 для I и II до 0,91 для свободных  $Sb$  и  $As$ . По мнению авторов, изотопный эффект связан с различиями в энергиях отдачи  $Sb^{122}$  и  $Sb^{124}$ . Большая степень разрыва связей  $C_6H_5$  — металл для  $As$  объясняется большей энергией отдачи атомов  $As^{76}$  по сравнению с  $Sb^{124}$ .

**71091. Коллоидный радиофосфат цирконила.** Мейер, Мортон (Colloidal zirconyl radiophosphate. Mayer S. W., Morton M. E.), Nucleonics, 1955, 13, № 11, 98 (англ.)

Отмечается, что фосфат цирконила в колл. форме, содержащий  $P^{32}$ , имеет ряд преимуществ перед  $CeP^{32}O_4$  для применения в терапевтич. целях.

В. Л.

**71092 К. Получение радиоактивных изотопов.** Несмеянов А. Н., Лапицкий А. В., Руденко Н. П. (Otrzymywanie izotopów promieniotwórczych. Nesmejanov Andrej Nikolaevic, Lapickij A. V., Rudenko N. P. Tlum. z ros. Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 203 s., ill., 37.40 zł.) (польск.)

**71093 К. Изотопы на службе человека.** Волчек (Izotopy w służbie człowieka. Wolczek Olgierd. Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 345, 2 nlb. s., il., 8.10 zł.) (польск.)

См. также: Радиоактивн. св-ва 70847—70855, 70857, 20858, 70860, 70862, 70871, 70882, 70883. Введение в молекулу 71542, 71588, 71592. Изотопные эффекты 71174, 71200, 71212. Изотопный обмен 71175, 71193, 71213, 71299. Измерение активности 72141—72146. Применение: в физ. процессах 70988, 71216; в биохимии 20714Бх, 20715Бх, 20717Бх, 20819Бх, 20840Бх, 20871Бх, 20889Бх, 20919Бх, 20925Бх, 20934Бх, 20956Бх, 20989Бх, 20991Бх, 20997Бх, 20999Бх, 21004Бх, 21047Бх, 21080Бх, 21117Бх, 21128Бх, 21144Бх, 21145Бх, 21155Бх, 21156Бх, 21168Бх, 21182Бх, 21187Бх, 21189Бх, 21195Бх, 21232Бх, 21233Бх, 21240Бх, 21243Бх, 21248Бх, 21249Бх, 21255Бх, 21256Бх, 21263Бх, 21292Бх, 21293Бх, 21299Бх, 21303Бх, 21304Бх, 21307Бх, 21313Бх, 21330Бх, 21358—21363Бх, 21503Бх, 21510Бх, 21518Бх, 21519Бх, 21647Бх; в пром-сти 72403, 72431, 72503, 72584, 72585, 73041, 73680, 73869; в аналит. химии 71960, 71991, 72066. Изотопы в геохимии 71430, 71435, 71437, 71439, 71463, 71466, 71467. Др. вопр. 73677, 70935, 71315, 71625, 72139

## ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

**71094. Принцип минимума для неравновесных стационарных состояний.** Бак (A minimum-principle for non-equilibrium steady states. Bak Thor A.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 7, 665—668 (англ.)

Все доказательства и обобщения теоремы о минимуме скорости возникновения энтропии при неравновесных стационарных процессах (J. Prigogine, Etude Thermodynamique des Phénomènes irréversibles, Elsevier, Liège, 1947, V) даны для случаев, близких к равновесным. Выражение для скорости возникновения энтропии сходно с интегралом, из условия минимума которого находится не зависящее от времени решение уравнения диффузии. По аналогии независимое от времени решение для далекой от состояния равновесия неизолированной системы, в которой идут хим. реакции, может быть найдено из условия минимума некоторой характеристич. функции. Эта характеристич. функция для стационарных состояний вблизи равновесия с точностью до постоянного множителя равна приросту энтропии. Показано, что принцип Ле-Шателье — Брауна справедлив для любого неравновесного стационарного состояния, так как он является следствием доказанного принципа минимума.

С. Ш.

**71095. Флюктуации в системах, находящихся в стационарном неравновесном состоянии.** Пригожин, Майер (Fluctuations dans les systèmes stationnaires de non équilibre. Prigogine I., Mayer G.), Bull. cl. Sci. Acad. roy. Belgique, 1955, 41, № 1, 22—29 (франц.)

Рассматривается вероятность флюктуации  $t$ -ры при наличии теплопроводности и флюктуации числа частиц в термомолекулярном потоке газа. Показано, что класси-

ческая ф-ла Эйнштейна для вероятности флюктуаций справедлива, если выполняется теорема о минимуме возникновения энтропии.

**71096. Статистическая механика необратимых процессов. Такэа** (非可逆過程の統計力学に就いて. 竹田愛郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 68, 44—56 (япон.; рез. англ.)

Автор пытается построить основание статистич. механики необратимых процессов, исходя только из представлений классич. механики и не пользуясь понятием статистич. ансамбля Гиббса. Автор не пользуется функцией распределения в фазовом пространстве, а определяет траекторию начальными условиями и вводит новое понятие «функции распределения», не имеющее статистич. смысла. Получены общие условия, при которых можно трактовать зависящие от времени явления в многокомпонентных системах как процессы Маркова. Эти условия являются более конкретными и «механическими», чем полученные другими авторами, и могут рассматриваться как представление об известной эргодичности. Обсуждается так называемое ур-ние Фоккера — Плана для необратимых процессов. С. Р.

**71097. Статистическая механика необратимых процессов. Часть II. Макроскопические наблюдения. Часть III. Интерпретация явлений переноса. Такэа** (非可逆過程の統計力学に就いて. II. 巨視的観測. 非可逆過程の統計力学に就いて. III. 輸送現象の取扱い. 竹田愛郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 72, 71—77, № 74, 18—26 (япон.)

Начало см. предыдущий реф.

**71098. Ответ на заявление Такэа по поводу моей работы. Йомото** (拙論に対する竹田氏の論議に答えて. 右衛門佐重雄), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 74, 78—79 (япон.)

Дискуссионная статья. К РЖХим, 1956, 50142, 71096.

**71099. О теплопроводности через гомогенный стержень. Попов** (Sur la conduction de la chaleur dans une barre homogène. P. P. Poff Ky rille), С. г. Acad. sci., 1953, 236, № 17, 1640—1641 (франц.)

Рассмотрение с точки зрения термодинамики необратимых процессов. В. С.

**71100. К теплообмену двух систем. Попов** (Sur l'échange de chaleur par conduction d'un système à un autre. P. P. Poff Ky rille), С. г. Acad. sci., 1953, 236, № 8, 785—786 (франц.)

Рассмотрение с точки зрения термодинамики необратимых процессов. Ю. Б.

**71101. Осмос в свете термодинамики необратимых процессов. Попов** (L'osmose à la lumière de la théorie des processus thermodynamiques irréversibles. P. P. Poff Ky rille), Ann. phys., 1954, 9, mai-juin, 12 sér., 261—268 (франц.)

Ур-ния теории необратимых процессов для адиабатически изолированной системы  $d^2x_i/dt^2 = X_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), где  $x_i = \xi_i - \xi_i^0$ ,  $\xi_i$  — параметры, определяющие состояние системы в данный момент времени,  $\xi_i^0$  — их равновесные значения,  $X_i = -\partial(\Delta S)/\partial x_i$ ,  $\Delta S = S(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) - S(\xi_1^0, \xi_2^0, \dots, \xi_n^0) = -\sum_{ik} g_{ik} x_i x_k$ ,  $g_{ik} = g_{ki}$  ( $S$  — энтропия), выведенные в предыдущих работах автора (J. math. et phys. appl., 1952, 3, 42—51, 44—480; РЖХим, 1956, 3367; С. г. Acad. sci., 1952, 233, 648; РЖХим, 1956, 3363, 3364), применены к прохождению через полупроницаемую мембрану, перегородку идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса. Рассмотрен случай, когда в цилиндрич. сосуде, разделенном пористой мембраной, перегородкой на два равных объема  $V$ , содержится масса газа  $M$ . Принимая за независимые переменные массу  $M_1$  и уд. внутреннюю энергию  $u_1$  газа в первой части сосуда и обозначая через  $m$  и  $u$  отклонения этих величин от их равновесных значений, ур-ния (1) можно,

ограничившись разложением  $\Delta S$  в ряд до квадратичных членов, привести к виду  $d^2m/dt^2 = -\lambda m \partial^2 S / \partial M_1^2 - \lambda u \partial^2 S / \partial M_1 \partial u_1$ ;  $d^2u/dt^2 = -\lambda m \partial^2 S / \partial M_1 \partial u_1 - \lambda u \partial^2 S / \partial u_1^2$ , где  $\lambda$  — коэф., характеризующий проницаемость перегородки для рассматриваемого газа (для полностью непроницаемой перегородки  $\lambda = 0$ ). Введение новой переменной  $\tau = t \sqrt{\lambda}$  не изменяет характера интегральных кривых в плоскости  $(m, u)$ ; изменяется только скорость, с которой фигуративная точка процесса  $(m, u)$  пробегает интегральную кривую. Для идеального газа  $d^2u/d\tau^2 = Mu/c_v T_0^2$ ,  $d^2m/d\tau^2 = 4Rm/M$ , откуда при условии  $\lim m = 0$ ,  $\lim u = 0$  при  $t \rightarrow \infty$  получается  $m = c_1 \times \exp(-2V/RM\tau)$ ,  $u = c_2 \exp(-VM/c_v \tau/T_0)$ , где  $T_0$  — равновесная т-ра,  $R$  — универсальная газовая постоянная. Для газа Ван-дер-Ваальса автор ограничивается вычислением коэф. в системе дифференциальных ур-ний.

**71102. Применение [коллективного решения] в теории свойств материи. Кубо** (物性論への應用・久保亮五), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 86, 72—74 (япон.)

Критический обзор. Рассматриваются работы японских физиков, посвященные колебательным движениям в системе электронов, звуковым и ротонным возбуждениям в гелии и спиновым волнам. А. А.

**71103. Макроскопические системы. Барюэль** (Des makroskopische system. Barüel Pierre) Kemisk, 1954, 35, № 5, 35—38 (дат.)

**71104. Температурная зависимость теплоемкости. Джанз** (Temperature dependence of heat capacity. Janz George J.), J. Chem. Educ., 1954, 31, № 2, 72 (англ.)

Предложен способ вычисления констант ур-ния  $C_p = a + bT + cT^2$  по трем значениям  $C_p$ , который, по мнению автора, проще, чем алгебраический. Д. Т.

**71105. Критическая область температур у окиси бора по данным теплоемкостей и стеклообразующих бораты. Мюллер Р. Л.**, Ж. физ. химии, 1954, 28, № 12, 2170—2177

Теоретически исследована температурная зависимость теплоемкости стеклообразной окиси бора (I) в области критич. т-р (440—567° К), для которой характерно очень крутое возрастание величины теплоемкости. С помощью метода, подробно описанного ранее (РЖХим, 1956, 36580), дана оценка энергий и частот валентных и валентно-деформационных колебаний. Показано, что в области критич. т-р резко возрастает доля структурных элементов, участвующих в валентных и валентно-деформационных колебаниях, что сопровождается снижением энергии возбуждения колебаний. В области т-р 500—550° К устанавливается практически равномерное распределение термич. энергии по всем степеням свободы валентных колебаний. Повышение нижнего предела критич. области т-р и т-ры плавления при введении в окись бора основных окислов авторы объясняют происходящим при этом упрочнением валентных хим. связей См. также РЖХим, 1955, 4455; 1956, 3317, 36580 В. Г.

**71106. Термодинамические свойства хлоридов титана. Скиннер, Руэрвейн** (Thermodynamic properties of the titanium chlorides. Skinner Gordon B., Ruehrwein Robert A.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 2, 113—117 (англ.)

В приборе для непосредственного хлорирования Тi (приведено описание) измерена теплота образования  $TiCl_4$  (жидк.) при 29°С, откуда вычислено  $\Delta H_{298} = -190 \pm 3$  ккал/моль. На основании данных по теплотам растворения Тi и  $TiCl_3$  (тв.) в разб. р-ре HF вычислена теплота образования  $TiCl_3$  (тв.). В интервале 528—641°С (0,7—66 мм) измерено давление пара  $TiCl_3$  (жидк.;



найденно, что отсутствие насыщения привело к заниженным результатам; поэтому верхний предел принят равным 80 мм. В области 802–928°K ( $P_{\text{общ}} = 16,1\text{--}339\text{ мм}$ ) измерено (приведено описание аппарата) давление в р-ции диспропорционирования  $\text{TiCl}_3$  ( $2\text{TiCl}_3 \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2$ ), а в интервале 977–1071°K ( $16,3\text{--}125,2\text{ мм рт. ст.}$ ) — давление в р-циях диспропорционирования  $\text{TiCl}_3$  ( $3\text{TiCl}_3 \rightarrow \text{Ti} + 2\text{TiCl}_2$ ,  $2\text{TiCl}_3 \rightarrow \text{Ti} + \text{TiCl}_4$ ). Измерением мол. веса установлено, что при 750°С  $\text{TiCl}_3$  (газ) в основном является мономером. Изучены равновесия р-ций  $3\text{TiCl}_4 + \text{TiC} \rightarrow 4\text{TiCl}_3 + \text{C}$  при 1050°С ( $\lg K_p = -3,9$ ) и  $2\text{NaCl}$  (газ) +  $\text{Ti}$  (тв.)  $\rightarrow 2\text{Na}$  (газ) +  $\text{TiCl}_2$  (газ) при  $p = 0,5$  и 1 атм в области 1670–1830°K (вычислены  $K_p$ ,  $\Delta F^\circ$ ,  $\Delta(F^\circ - H^\circ_0)$  и  $\Delta H^\circ_0$ ; среднее значение  $\Delta H^\circ_0 = 69000\text{ кал.}$ ). На основании найденных и литературных данных вычислены в интервале 298–1500°K (2000°K) значения  $-(F^\circ - H^\circ_0)/T$  и  $H^\circ - H^\circ_0$  для  $\text{TiCl}_2$  (тв., газ),  $\text{TiCl}_3$  (тв. газ),  $\text{TiCl}_4$  (жидк.), а также для  $\text{TiCl}_4$  (газ) и  $\text{NaCl}$  (газ), так как для последних вычисленные величины отличались от ранее рекомендованных. Рассчитаны также значения  $-\Delta H^\circ_0$  и  $-\Delta H^\circ_{298}$  для образования (ккал/моль):  $\text{TiCl}_2$  (тв.)  $118,7 \pm 2,9$ ;  $118,3 \pm 3,0$ ;  $\text{TiCl}_2$  (газ)  $69,1 \pm 3,0$ ;  $63,5 \pm 3,0$ ;  $\text{TiCl}_3$  (тв.)  $170,1 \pm 1,0$ ;  $170,0 \pm 0,8$ ;  $\text{TiCl}_3$  (газ)  $127,7 \pm 2,2$ ;  $128,0 \pm 2,3$ ;  $\text{TiCl}_4$  (тв.)  $196,4 \pm 0,7$ ; —;  $\text{TiCl}_4$  (жидк.) —;  $192,9 \pm 0,6$ ;  $\text{TiCl}_4$  (газ)  $182,6 \pm 0,8$ ;  $183,0 \pm 0,8$ . М. К.

71107. Термодинамические исследования при низких температурах. VI. Теплоемкость гексакарбонила молибдена между 10,8° и 301°K. Энтальпия и энтропия  $\text{Mo(CO)}_6$  при 298,16°K. Астров Д. Н., Ицкевич Е. С., Шарифов К. А., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 3, 424–427.

Ранее описанным методом (РЖХим, 1955, 204) между 10,63 и 302,1°K измерена теплоемкость  $\text{Mo(CO)}_6$ , трехкратно возогнанного в вакууме при 70–80°С.  $C_p(293,16) = 57,92\text{ кал/моль град}$ ; отличается на ~3% от полученной ранее (РЖХим, 1954, 23203) на основании измерений энтальпии в интервале 20–99°С. При 298,16°K  $H = 10800 \pm 30\text{ кал/моль}$  и  $S = 78,17 \pm 0,25\text{ энтр. ед.}$  (экстраполяция ниже 11°K дает соответственно 4,7 кал/моль и 0,65 энтр. ед.). Зависимость  $C_p$   $\text{Mo(CO)}_6$  от т-ры не описывается ф-лой Дебая. В интервале 11–18°K  $C_p$   $\text{Mo(CO)}_6$  удовлетворительно описывается эмпирич.

ур-нием  $C_p = KT^x$ , где  $K = 0,00350 \pm 0,00007$  и  $x = 2,47 \pm 0,05$ . Предположено (РЖХим, 1956, 3177), что у  $\text{Mo(CO)}_6$  при самых низких т-рах возбуждаются только крутильные и трансляционные колебания молекул, а затем при т-рах порядка 50°K возбуждаются внутримолекулярные степени свободы, в частности крутильные колебания CO-групп. Часть V см. РЖХим, 1956, 357.

71108. Энтропия и строение перванадила-иона. Ласалля, Кобл (The entropy and structure of the pervandyl ion. L. A. Sallie M. J., Cobble J. A. M. J., J. Phys. Chem., 1955, 59, № 6, 519–524 (англ.).

Измерена растворимость  $\text{V}_2\text{O}_5$  в водн. р-рах  $\text{HClO}_4$  с различными (но постоянными для данной серии опытов) значениями ионной силы ( $\mu$ ). Отношение конц-ий:  $[\text{VO}_2^+]/[\text{H}^+]$  сохраняет удовлетворительное постоянство; оно равно 0,236 при  $\mu = 0,122$ , 0,251 при  $\mu = 0,543$  и 0,207 при  $\mu = 0$  (экстраполированное значение). Спектрофотометрич. исследованиями подтверждено протекание р-ции растворения  $\text{V}_2\text{O}_5$  по ур-нию:  $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ = 2\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$  (1). Определены теплоты растворения  $\text{V}_2\text{O}_5$  в р-рах  $\text{HClO}_4$ . Для р-ции (1)  $\Delta H^\circ = -5780 \pm 50\text{ кал/моль}$ ,  $\Delta S^\circ = -25,7 \pm 0,4\text{ энтр. ед.}$  Значение энтропии иона  $\text{VO}_2^+ - 5,5 \pm 0,5\text{ энтр. ед.}$  Сопоставляя

полученные значения с энтропиями других ионов, авторы приходят к выводу об аналогичной структуре ионов  $\text{NbO}_2^+$  и  $\text{VO}_2^+$  и малой вероятности структуры  $\text{V(OH)}_4^+$ . Энтропия иона  $\text{VO}_2^+$ , вычисленная на основании приведенных здесь и имеющихся в литературе данных, —  $26 \pm 3\text{ энтр. ед.}$  К. Я.

71109. Критическое рассмотрение зависимости между вязкостью и давлением пара бинарных смесей. I. Рейк (Kritisches zum Zusammenhang zwischen Viskosität und Dampfdruck in binären Mischungen. I. Reik Helmut G.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 1, 35–45 (нем.).

На основании ранее развитой теории явлений переноса и модели вязкого течения (Glasstone S., Laidler K. I., Eyring H. The Theory of rate processes. New York, 1941) рассмотрена связь между вязкостью и давлением пара для чистых жидкостей и бинарных р-ров. Для ньютоновской жидкости в предположении, что насыщ. пар есть идеальный газ, получено выражение  $RT \ln 1/\eta^{(0)} + RT \ln 1/c = \mu_2(T, 1) - \mu^\pm(T, p^{(0)}) + RT \ln p^{(0)}$ , где  $\eta^{(0)}$  и  $p^{(0)}$  — вязкость и давление парачистой жидкости,  $\mu_2(T, 1)$  — стандартный хим. потенциал и  $\mu^\pm(T, p^{(0)})$  — хим. потенциал особым образом разупорядоченного состояния жидкости. Получено выражение  $\ln(1/\eta^{(0)}) = a + b \ln p^{(0)}$ , аналогичное ранее известному (РЖХим 1956, 31853), эмпирич. ур-нию. Отсюда получено также ур-ние, связывающее теплоту испарения с энтропией активации вязкого течения. Для парц. величин  $\bar{p}_1$ ,  $\bar{p}_2$  и «парц. вязкостей»  $\bar{\eta}_1$ ,  $\bar{\eta}_2$  бинарного р-ра получена система «необратимых ур-ний Дюгема — Маргулеса», ур-ния, связывающие  $\bar{\eta}$  с  $p$ , а также вязкость р-ра  $\eta$  с  $p_1$  и  $p_2$ . Обсуждены различные виды зависимости  $\eta$  от конц-ии и  $\bar{\eta}_1$  и  $\bar{\eta}_2$ . Для р-ров, подчиняющихся правилу Фауста (Faust, Z. physik. Chem., 1912, 79, 97), получено выражение для изменения  $\eta$  от т-ры в ф-ции конц-ии,  $\bar{\eta}_1$ ,  $\bar{\eta}_2$  и их производных по т-ре. Для неидеальных р-ров получена система ур-ний, позволяющая по известным  $\bar{p}_1$  и  $\bar{p}_2$  или только по давл. пара смеси вычислить  $\bar{\eta}_1$ ,  $\bar{\eta}_2$ ,  $\eta$ , а также  $\eta_1^{(0)}$  и  $\eta_2^{(0)}$ . Для решения обратной задачи необходимо знание  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ , что можно сделать по известному методу (Boissonnas, Helv. chim. Acta, 1939, 22, 451). Показано, что на основании развитой теории можно из измерений вязкости при различных т-рах вычислить теплоту и энтальпию смешения Б. С.

71110. Критическое рассмотрение зависимости между вязкостью и давлением пара бинарных систем. II. Рейк (Kritisches zum Zusammenhang zwischen Viskosität und Dampfdruck in binären Mischungen. II. Reik Helmut G.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 2, 126–136 (нем.).

Проведена проверка (по литературным данным) ранее полученных соотношений, связывающих «парц.» вязкости компонентов и общую вязкость с величинами парц. давлений и общим давлением пара бинарного р-ра (см. пред. реф.), для систем хлороформ — ацетон (1), бензол —  $\text{CCl}_4$  (2), ацетон — эфир (3), этилацетат — этилиодид (4),  $\text{CCl}_4$  — этилацетат (5). Были рассчитаны изотермы вязкости по изотермам давления пара в ф-ции состава. Система (2) в пределах ошибок опыта подчиняется развитой теории; системы (1) и (3) дают максим. отклонения порядка 2%, а система (4) — порядка 4%. Для системы (5) опытные данные имеют большой разброс, и потому трудно решить вопрос о соответствии этих данных теории. Для системы  $\text{CCl}_4$  — этилиодид по изотерме вязкости рассчитана изотерма давления пара; в этом случае не получено соответствия с опытом, что, по мнению автора, частично может быть объяснено ошибками опыта. Рассмотрены также идеальные системы бензол — толуол и метилацетат — этилацетат. Сравнение кривых давления пара смеси с кри-



выми вязкости в ф-ции состава показывает, что качественно эти р-ры удовлетворяют правилу Фауста, а, следовательно, и развитой автором теории. Б. С.

**71111.** Равновесие пар — жидкость для систем углеводород с семью атомами углерода — фурфурол. Части 1—4. Гарнер, Холл (Vapour-liquid equilibria of  $C_7$ -Hydrocarbon-furfural systems. Parts 1—4. Garner F. H., Hall R. T. W., J. Inst. Petrol., 1955, 41, № 373, 1—28 (англ.))

Часть 1. Получены данные по изобарному равновесию пар — жидкость при 760 мм для системы метилциклогексан (I) — толуол (II) — фурфурол (III) и для двойных смесей из составляющих ее компонентов. Для исследования применялись приборы Фенске и Джилеская. Экспериментальные данные обработаны по ранее описанному методу (Li G., Coull J., J. Inst. Petrol., 1948, 34, 692). Табличные данные по давлению пара I, II и *n*-гептана (IV) выражены посредством ур-ния Антуана:  $\lg p = A - B/(C + t)$ ;  $A = 6,95334$ ;  $6,82689$ ;  $6,90319$ ;  $B = 1343$ ,  $943$ ;  $1272$ ,  $864$ ;  $1268,586$ ;  $C = 219,377$ ;  $221,630$ ;  $216,956$  соответственно для II, I и IV. Зависимость давления пара от *t*-ры для III, найденная на основании литературных данных, выражена ур-нием  $\lg p = -2291/T + 8,1486$ . Найдено, что легкость разделения I и II сильно увеличивается в присутствии III. Обнаружен новый азеотроп, содержащий 95,8 мол. % I и 4,2 мол. % III и имеющий т. кип.  $100,8^\circ/760$  мм и *t*-ру смешения  $16^\circ$ . Приведены аналитич. данные для систем II—III и I—II—III при  $20^\circ$ .

Часть 2. Приведены изобарные равновесные данные для системы IV—II—III и двойных смесей из составляющих ее компонентов (кроме описанных в части 1) при 760 мм. Обнаружен новый двойной азеотроп, содержащий 94,5 мол. % IV и 5,5 мол. % III и имеющий т. кип.  $98,3^\circ/760$  мм и *t*-ру смешения  $18^\circ$ . Присутствие III облегчает разделение II и IV. Представлены аналитич. данные для тройной системы.

Часть 3. Изобарные равновесные данные для систем I—III—IV и I—IV при 760 мм представлены в виде таблиц и графиков. Присутствие III облегчает разделение I и IV, хотя не в такой степени, как в ранее исследованных случаях.

Часть 4. Рассмотрены ограничения примененного авторами метода корреляции эксперимент. данных (см. ссылку) и указано, что во всех случаях добавка р-рителя облегчает разделение основных компонентов. Н. Л.

**71112.** Равновесие жидкость — пар; система хлороформ-метилэтилкетон. Кришнамурти, Венката-Рао (Vapour-liquid equilibria: system chloroform — methyl ethyl ketone. Krishnamurti V. V. G., Venkata Rao C., J. Scient. and Industr. Res., 1955 (B—C) 14, № 2, B55—B62 (англ.))

Определено равновесие жидкость — пар: при атмосферном давлении для системы хлороформ — метилэтилкетон, с помощью прибора, описанного ранее (Acharya M. V. R., Narasinga Rao M., Trans Indian Inst. chem. Engrs, 1949, 1, 29. Venkata Rao C., Acharya M. V. R., Narasinga Rao M., Trans. Indian Inst. chem. Engrs, 1950, 2, 6). В системе образуется азеотропная смесь с т. кип.  $79,7^\circ$  при содержании хлороформа 5,0 мол. %. Эксперим. значения коэфф. активности удовлетворяют ур-ниям Ван-Лаара 4-й степени ( $A = -0,2828$ ;  $B = -0,3373$ ;  $D = 0,1444$ ), Редлиха и Кистера с 3 константами ( $B = -0,3415$ ,  $C = -0,0263$ ,  $D = +0,0327$ ) и видоизмененному ур-нию Маргулеса с 3 константами:  $\lg \gamma_1/\gamma_2 = A x_2 (3x_2 - 2) - B x_1 (3x_1 - 2) + E_1 x_1^2 (5x_2 - 3) - E_2 x_2^2 (5x_1 - 3)$  ( $A = -0,2825$ ;  $B = -0,3375$ ,  $E_1 = E_2 = -0,1266$ ). Более простые ур-ния Маргулеса 3-й степени, Скотчарда и Хаммера и ур-ние Ван-Лаара 2-й степени найдены непригодными. Н. Л.

**71113.** Гидротермальная растворимость кварца как гетерогенное газовое равновесие. Мозебак (Die hy-

drothermale Löslichkeit des Quarzes als heterogenes Gasgleichgewicht. Mosebach Rudolf, Neues Jahrb. Mineralogie Abhandl., 1955, 87, № 3, 351—388 (нем.))

На основании рассмотрения литературных данных автор считает, что гидротермальную *p*-цию в системе  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  можно представить схемой, по которой  $\text{SiO}_2$  существует в водн. фазе в форме  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Для описания соотношений растворимости в интервале *t*-р  $200 - 600^\circ$  и давл.  $100 - 2000$  бар предложены интерполяционная *f*-ла и ур-ние состояния, удовлетворительно представляющие эксперим. данные разных авторов. Гидротермальная растворимость кварца может быть описана как бимолекулярная газовая *p*-ция  $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OH})_4$ . Вычислена (из растворимости) диф. теплота растворения кварца в воде —  $9500$  кал/моль. В. С.

**71114.** Константы равновесия реакции образования продуктов присоединения мочевины к жирным кислотам. Ригамонти, Риччо (Costanti di equilibrio della reazione di formazione dei composti di addizione tra l'urea e gli acidi grassi. Rigamonti Rolando, Riccio Virginio, Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 5-6, 521—541 (итал.))

Определены константы равновесия (*K*) *p*-ции образования продуктов присоединения мочевины к жирным к-там (I) от  $\text{C}_2$  до  $\text{C}_{18}$ . На основе того, что *K* для различ. I сильно различаются, разработан способ разделения двойных и тройных смесей I, имеющий некоторую аналогию с фракционной разгонкой. Б. А.

**71115.** Роль сложных молекул газа в системах при высокой температуре. Бруэр, Кейн (The importance of complex gaseous molecules in high temperature systems. Brewer Leo, Kane James S., J. Phys. Chem., 1955, 59, № 2, 105—109 (англ.))

Рассматривается влияние полимеризованных молекул на измерения равновесного давления пара и скорости испарения при высоких *t*-рах. На основании исследования испарения красного Р и As методом Кнудсена авторы приходят к заключению, что по причине малого значения коэфф. аккомодации для этих в-в получить правильные значения давления пара можно лишь при очень малых отношениях площади отверстия к площади испарения. Малые коэфф. аккомодации всегда будут наблюдаться для твердых в-в, структурные составляющие решеток которых отличны от молекул, составляющих пар. Свежеприготовленные образцы Р (красного) и As имеют повышенное значение скорости испарения, уменьшающееся во времени; это явление авторы связывают с дефектами структуры, первоначально имеющимися в кристалле и облегчающими образование молекул  $\text{P}_4$  и  $\text{As}_4$ , преимущественно присутствующих в парах. Для увеличения скорости испарения к образцам Р и As прибавлялся  $\sim 1\%$  TI; при этом получено давление пара в 30 раз большее, чем в отсутствие катализатора, и весьма близкое к экстраполированному по кривой, полученной при более высоких *t*-рах статич. методом. Обсуждается процесс испарения графита. В. С.

**71116.** Измерение молекулярных весов паров при высоких температурах. II. Давление и молекулярный вес пара германия. Серси, Фриман (Measurement of the molecular weights of vapors at high temperature. II. The vapor pressure of germanium and the molecular weight of germanium vapor. Searcy Alan W., Freeman Robert D., J. Chem. Phys., 1955, 23, № 1, 88—90 (англ.))

Давление пара германия и его мол. вес определены на установке (часть I, см. РЖХим, 1955, 31209), позволяющей измерять одновременно две величины: 1) кол-во (вес) пара, вышедшего через два малых отверстия в графитовой ячейке Кнудсена, подвешенной на нити, и 2) угол закручивания нити при этом. Мол. вес Ge при  $1750^\circ \text{K}$  найден равным  $58 \pm 16$ , т. е. пары почти полностью одноатомны и, повидимому, содержат меньше полиатомных молекул, чем принималось ранее (РЖХим, 1954, 26671). Теплота

испарения Ge при 298° K равна  $91,5 \pm 3,0$  ккал/г-атом.

Д. Б.

71117. Скорость испарения графита. Торн, Уинслоу (Rate of evaporation of graphite. Thorn R. J., Winslow G. H.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1369 (англ.)

Изучена скорость испарения графита при  $\sim 2467^\circ\text{K}$  способом, основанным на наблюдении через налет на кварцевой колбе за изменением со временем кажущейся т-ры источника паров (Simpson O. C., Thorn R. J., Rev. Scient. Instrum., 1949, 20, 504), позволяющим определить скорость возгонки графита. Т-ра источников (стенки графитового цилиндра и отверстия ячейки в нем) измерялась различными способами. Скорость сублимации с поверхности ниже, чем из ячейки; отношение этих скоростей составляет 0,31 к 0,93, что согласуется с предыдущим результатом (Simpson, Thorn, Winslow, Argonne National Laboratory Report, ANL-4264, March, 1949).

Ю. Т.

71118. Упругость паров фтористого водорода и воды над концентрированными растворами плавиковой кислоты.

Полякова Е. М., Зелянская А. И., Тр. Уральск. н.-и. хим. ин-та, 1954, вып. 1, 64—67

Описанным ранее методом (Хайдуков Н. И. и др., Журн. прикл. химии, 1936, IX, вып. 3, 439) определено давление паров над конц. растворами HF (40—70%) и несколькими смешанными р-рами серной и плавиковой к-т. Для системы HF—H<sub>2</sub>O (41,2%—70,23% HF) изучена температурная зависимость давления паров HF от  $-10,5^\circ$  до  $75^\circ$ . Парц. давление H<sub>2</sub>O для конц. р-ров настолько мало, что не смогло быть определено. Давление HF для крепких р-ров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ниже, чем для разбавленных, что связано с образованием фторсульфоновой к-ты. При фракционированной конденсации паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и технич. HF минимальные потери HF в конденсате H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> будут для конденсата, содержащего 200—450 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 100 г H<sub>2</sub>O.

Е. В.

71119. Изучение перехода жидкость—твердое тело в металлических оловянных пленках методом электронной дифракции. Такаги (Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films. Takagi M. I. et al.), J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, № 3, 359—363 (англ.)

71120. Упорядоченные фазы с большими периодами в сплавах. Шуберт, Кифер, Вилькенс (Ordnungsphasen mit großer Periode in Legierungen. Schubert K., Kiefer B., Wilkens M.), Z. Naturforsch., 1954, 9a, № 11, 987—988 (нем.)

В системе Pd—Cu при содержании меди 81,5—71 ат. % после отпуска при  $430^\circ$  в течение 20 мин. обнаружено появление сверхструктуры, характеризующейся одной системой плоскостей скольжения (структура L1<sub>2</sub>). Расстояние между плоскостями зависит от конц-ии; при 81,5 ат. % Cu это расстояние в 18 раз больше параметра с подструктуры, при 75 ат. % Cu — в 8 раз больше. Обратная величина этого отношения пропорциональна конц-ии (в тетрагональной области). Отношение  $c:a$  подструктуры достигает своего равновесного значения при вышеуказанной термообработке лишь в течение месяца. Число же плоскостей скольжения сверхструктуры при выдержке сначала немного увеличивается, но уже через сутки достигает своего конечного значения. В области 81,5—75 ат. % Cu  $c:a$  уменьшается, а при 75—71 ат. % Cu опять растет, приближаясь к единице. В сечении CuAu—Zn системы Cu—Au—Zn обнаружены аналогичные явления; расстояние между плоскостями сверхструктуры при 5 ат. % Zn в 10 раз больше, а при 35 ат. % Zn в 3 раза больше параметра  $b$  простой решетки. Обратная величина этого отношения также пропорциональна конц-ии (после отпуска при  $300^\circ$  в течение 1—3 дней); такая же закономерность наблюдается в сечении CuZn<sub>3</sub>—Cu<sub>2</sub>Au—Zn—Cu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (между 10 и 35 ат. % Zn). Эти результаты сравниваются с данными по сверхструктурам в сплавах,

образующихся при замене золота в Au<sub>2</sub>Zn медью или кадмием. Отмечено своеобразное поведение рентгенограмм сплава Cu<sub>2</sub>AuZn.

Д. Б.

71121. Испарение неорганических веществ: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub> и Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Соулен, Стапитанонда, Маргрейв (Vaporization of inorganic substances: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub> and Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Soulen John R., Staphitaponda Prasom, Margrave John L.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 2, 132—136 (англ.)

Результаты пяти измерений давления насыщ. паров B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проведенных методом протока ( $1567^\circ$ — $1808^\circ\text{K}$ ), удовлетворительно согласуются с данными, полученными (Speiser R., Naiditch S., Johnston H. L., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2578) эффузионным методом ( $1331^\circ$ — $1642^\circ\text{K}$ ). Все эти данные представлены в виде ур-ния:  $\lg p_{\text{атм}} = 6,742 - 10\,960\,T^{-1}$  ( $1331 < T < 1808^\circ\text{K}$ ). Предполагая существование в парах только мономерных молекул B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, авторы вычислили теплоту сублимации  $\Delta H_0^\circ = 86,9$  ккал/моль. Получены спектры поглощения и эмиссии паров B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при т-рах  $1670^\circ$ — $1965^\circ\text{K}$ , имеющие полосы, аналогичные «флюктуационным полосам» борной к-ты; эти полосы приписаны электронным переходам в молекуле B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (газ). Давление насыщ. паров над твердым и жидким TeO<sub>2</sub> исследовалось методами эффузии ( $846^\circ$ — $888^\circ\text{K}$ ) и потока ( $1064^\circ$ — $1211^\circ\text{K}$ ). Основным продуктом испарения являются молекулы TeO<sub>2</sub>;  $\Delta H$  (субл.) =  $54,9$  ккал/моль,  $\lg p$  (субл. атм.) =  $8,067 - 12\,000\,T^{-1}$  ( $846 < T < 1006^\circ\text{K}$ ), т. пл. =  $733 \pm 1^\circ\text{C}$  и теплота плавления  $\Delta H$  (пл.) =  $3,2 \pm 0,5$  ккал/моль;  $\lg p$  (испар. атм.) =  $7,367 - 11\,200\,T^{-1}$  ( $1006 < T < 1211^\circ\text{K}$ );  $\Delta H$  (испар.) =  $51,7$  ккал/моль. Испарение Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> исследовалось методами эффузии ( $1118^\circ$ — $1254^\circ\text{K}$ ) и потока ( $1337^\circ$ — $1506^\circ\text{K}$ ). Установлен следующий механизм испарения: Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (тв.) = 3 Mg (газ) + N<sub>2</sub> (газ). Для этой р-ции получены значения констант равновесия. Оценено значение энтропии Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> при  $2981^\circ\text{K}$ . Приследованию спектра поглощения паров над Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> при быстром нагреве образца до  $1200^\circ$ — $1400^\circ\text{K}$  получены узкие полосы поглощения Mg у 2852 Å, которые расширяются при возрастании времени нагрева в непрерывный спектр с несколькими полосами поглощения, приписанными молекуле Mg<sub>2</sub> (газ). По положению резкой границы поглощения при 2661 Å известной энергии возбуждения атомов Mg получена энергия диссоциации молекулы Mg<sub>2</sub>  $\Delta H_0^\circ = 7,2 \pm 0,2$  ккал/моль.

Г. Б.

71122. Скорость испарения этилового спирта, четыреххлористого углерода и хлорида двухвалентного олова.

Богданди, Клейст, Кнакке (Die Verdampfungs-geschwindigkeit von Äthylalkohol, Tetrachlor-kohlenstoff und Zinn (II)-Chlorid. Bogdandy L. von, Kleist H. G., Knacke O.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 5, 460—462 (нем.)

В-во испаряется из узкой трубочки (медной в случае спирта и CCl<sub>4</sub> или молибденовой в случае SnCl<sub>2</sub>) diam. 1,5—2,44 мм в замкнутый сосуд объемом 300—600 см<sup>3</sup>, эвакуированный перед началом опыта; достигается давление, соответствующее насыщ. пару. Наблюдалась зависимость давление—время, описываемая ур-нием  $\lg(p_s - p) = -\alpha F(kT)^{1/2} t/2,3 \cdot V \cdot (2\pi m)^{1/2} + \lg(p_s - p_a)$ , где  $p_s$ ,  $p_a$  и  $p$ —давление насыщ. паров, начальное давление и давление в момент  $t$ ,  $k$ —константа Больцмана,  $T$ —абс. т-ра,  $m$ —масса испарившегося в-ва,  $V$ —объем пара,  $\alpha$ —коэфф. конденсации, определяемый по наклону прямой,  $F$ —поверхность испарения. Для этилового спирта при  $0^\circ$   $\alpha = 0,036 \pm 0,003$ ; для CCl<sub>4</sub> при  $0^\circ$   $\alpha = 0,99$ ; для SnCl<sub>2</sub> при  $350^\circ$   $\alpha = 0,96 \pm 0,07$ .

Э. Ч.

71123. Равновесие жидкость—пар  $m$ - и  $p$ -ксилолов в различных растворителях. Чжу Жу-Цзинь, Кхарабада, Брукс, Ван (Vapor-liquid equilibrium  $m$ - and  $p$ -xylenes in different solvents. Ju Ch in

Chu, Kharbanda O. P., Brooks R. E., Wang S. L., Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 4, 754—761 (англ.)

Исследована относительная летучесть *m*- и *p*-ксилолов (I) в присутствии р-рителей, относящихся к различным классам органич. соединений. В качестве экстрактивных в-в испытано 39 органич. жидкостей, не дающих азеотропов с I. Равновесие фаз определялось в приборе однократного испарения. Анализ фаз проводился спектрометрически и рефрактометрически. Эксперим. кривые равновесия сравнивались с расчетным значением равновесных конц-ий по различным ур-ниям. Для большинства случаев совпадение эксперим. и теоретич. величин достаточно точное. Приводятся табличные и графич. соотношения между составами фаз. Найдено, что р-рители повышают относительную летучесть I незначительно.

Н. К. 71124. Статистическая механика фазовых превращений.

О фазовых превращениях многомерной модели реального газа. Кацура (相變化の統計力学・不飽和気体の多次元模型における相変化について・桂重俊), 物性論研究, Бусейрон кэнкю, 1954, № 79, 36—56 (япон.)

71125. О периодичности распада твердых растворов.

Просвиринов В. И. Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 6, 149—150

Периодичность распада наблюдается иногда при дисперсионном распаде аустенита некоторых жаропрочных сталей (напр. ЭИ69 и ЭИ257). Она проявляется в периодичности свойств (твердость, изменение микроструктуры и т. д.) в зависимости от времени выдержки. Периодичность косвенно указывает как на выпадение из твердого р-ра вторичных фаз, так и на их растворение. Каждое микроскопическое аустенитное неоднородно по составу и имеет некоторое распределение числа участков по конц-ям. Распад начинается в участках наивысших конц-ий и продолжается, пока конц-ия не упадет до предела метастабильного равновесия; дальнейшее уменьшение конц-ий этих участков вследствие диффузии вызывает растворение образовавшихся кристалликов. Число таких участков мало и поэтому невелико изменение свойств. В дальнейшем при распаде начинают принимать участие участки все меньших и меньших конц-ий, но в значительно большем кол-ве. Удлиняется период роста кристалликов и их растворения и увеличиваются колебания свойств. Повышение т-ры распада сглаживает периодичность из-за увеличения скорости диффузии.

Д. Т. 71126. Образование и старение осадков. III. Электронномикроскопическое исследование осадков сульфата бария в водном растворе спирта. Суйто, Такияма (Formation and aging of precipitates. III. Electron microscopic studies on barium sulfate precipitates in aqueous alcohol. Suito Eiji, Takiyama Kazuyoshi), Bull. Chem. soc. Japan, 1955, 28, № 4, 305—307

Растворимость  $\text{BaSO}_4$  (I) в водн. р-ре спирта (II) (вычислена из измерений электропроводности; указан прием расчета) уменьшается пропорционально конц-ии II (до 60%) II. Исследованием под электронным микроскопом установлено, что частицы I, осажденные в водн. р-ре II, становятся меньше с увеличением конц-ии II. Для водн. р-ра II определенной конц-ии размер частиц увеличивается с уменьшением общей конц-ии I. Осадки I в большинстве случаев имеют форму частиц алмаза, но обнаружены также веретенообразные, гексагональные и сферич. частицы. По мнению авторов, форма частиц I зависит от периода индукции осаднения. Метод микродифракции электронов в применении к анализу полученных осадков показал, что кристаллич. структура осадков различного типа совпадает со структурой I. Часть II см. РЖХим, 1955, 48359. Ю. Т.

71127. Переохлаждаемость водных растворов и ее значение для образования льда в атмосфере. Рау (Die Unterkühlbarkeit wässriger Lösungen und ihre Bedeutung für die atmosphärische Eisbildung. Rau Walter), Z. Naturforsch., 1954, 9a, № 11, 939—944 (нем.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1954, 14237) исследована т-ра замерзания капель водн. р-ров NaCl (I) различной конц-ии. Капли р-ров одинаковой конц-ии замерзали при различных т-рах, что указывает на переохлаждение р-ров. Исключение составляют р-ры эвтектической конц-ии. В случае водн. р-ров I, так же как и для  $\text{H}_2\text{O}$  (II), получены статистические кривые распределения в координатах т-ра — относительная частота кристаллизации, которые имеют ряд максимумов (M). Наиболее резко выражен второй M, который смещается к низким т-рам с ростом конц-ии I. Кривая переохлаждения идет от  $-11,8^\circ$  для чистой II к эвтектической точке. Как показывает параллельное исследование р-ров I—II в стеклянных ампулах, при изучении капель последние могли испаряться; выпадающая при этом соль действует как затравка и вызывает появление первого M. То же происходит, если р-р содержит загрязненную II. В случае р-ров понижение т-ры замерзания накладывается на эффект переохлаждения II аддитивно, и M, полученные для II, смещаются к более низким т-рам. Для ряда других р-ров II получены аналогичные результаты. Так как изменения т-ры замерзания и смещения M плотности II происходят равным образом, как при изменении давления, так и при наличии растворенного в-ва, автор делает вывод, что появление кривой распределения для II и р-ров обусловлено структурными свойствами II. Полученные результаты привлекаются для объяснения усиленного роста зародышей льда в атмосфере при т-ре между  $-30$  и  $-40^\circ$ .

В. С. 71128. Треугольная диаграмма. Морелль-Рульян, Ровира-Эскара (Diagramas triangulares. Morell Rullán Gabriel, Rovira Escorcia Francisco), Afinidad, 1955, 32, № 149—150, 98—102 (исп.)

Популярная статья.

О. Г.

71129. Термодинамика взаимодействия между растворенными веществами в разбавленных тройных растворах. Фридман (On the thermodynamics of the interaction between the solutes in dilute ternary solutions. Friedman Harold L.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 2, 161—164 (англ.)

Соотношения, полученные ранее (РЖХим, 1956, 25243), применены к сильно отличающимся друг от друга тройным системам ( $\text{NaCl}$  — бензол —  $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$  и углерод сера — железо при  $1500^\circ$ ). Показано, что хим. потенциал одного из компонентов р-ра  $m$  линейно зависит от молярности другого компонента  $m_2$ , если  $m_1$  и  $m_2$  малы. Значение  $\lim (\partial \mu_1 / \partial m_2)_{m_1} = \lim (\partial \mu_2 / \partial m_1)_{m_2}$  при  $m_1$  и  $m_2 \rightarrow 0$  представляет собой наиболее простое выражение для коэфф. взаимодействия между растворенными компонентами 1 и 2. Этот коэфф. может быть определен при измерении растворимости одного из растворенных в-в в тройной системе в сочетании с некоторыми другими исследованиями соответствующего бинарного р-ра.

С. Б.

71130. Поверхностное натяжение двойных металлических сплавов Pb — Sn, Bi — Pb, Bi — Sn и Bi — Cd. Бакрадзе Р. В., Пинес Б. Я., Ж. техн. физики, 1953, 23, № 9, 1548—1558

Измерены коэфф. поверхностного натяжения  $\sigma$  жидких сплавов систем Pb — Sn, Bi — Pb, Bi — Sn и Bi — Cd при т-рах до  $550^\circ$ . В случае системы Pb — Sn  $\sigma$  измерялось в вакууме по методу отрыва кольца, в остальных случаях — методом максим. давления в пузырьках в атмосфере водорода. Температурная зависимость  $\sigma$  у всех исследованных сплавов линейна. Концентрационная зависимость  $\sigma$  существенно отличается от линейной. У сплавов систем Pb — Sn, Bi — Sn и Bi — Cd  $\sigma$  меньше значений, рассчитанных аддитивно для данной конц-ии из значений  $\sigma$  чистых компонент; в системе Bi — Pb при  $550^\circ$   $\sigma$  сплавов выше аддитивной величины, при  $300$  и  $400^\circ$  — ниже. Эксперим. данные согласуются в первом



приближении с теоретич. расчетом (Пинес Б. Я., Ж. техн. физики, 1952, 12, 1908). При окислении поверхности сплава  $\sigma$  понижается, а температурный коэф.  $d\sigma/dT$  резко повышается. При восстановлении окислов в токе  $H_2$  удалось вновь воспроизводить нормальные значения  $\sigma$  и  $d\sigma/dT$ . Д. Б.

**71131. Условия равновесия системы железо — углерод.** Хорват (A vas-szén-rendszer egyensúlyi viszonyai. Horváth Zoltán, Magyar tud. akad. műsz. tud. oszt. közl., 1955, 15, № 1, 4, 479—495 (венг.))

Рассмотрены термодинамич. свойства железа и термодинамика р-ий образования карбида железа. Р. З.

**71132. Реакции паробразования. Система железо — бром.** Грегори, Мак-Ларен (Vaporization reactions. The iron — bromine system. Gregory N. W., MacLaren R. O., J. Phys. Chem., 1955, 59, № 2, 110—113 (англ.))

Методом просасывания (приведено описание установки) в интервале от 200 до 400° изучена р-ция  $2FeBr_2$  (тв.) +  $Br_2$  (газ)  $\rightleftharpoons$   $Fe_2Br_6$  (газ) (1). Результаты свидетельствуют о наличии лишь ничтожных кол-в  $FeBr_3$  (газ). Обработка опытных данных приводит к ур-нию  $lg K = -(3565/T) + 3,943$  (сред. откл.  $lg K$  0,8%), откуда среднее значение теплоты р-ции  $16,3 \pm 0,3$  ккал. Учитывая результаты предыдущего исследования по термич. диссоциации  $FeBr_3$  (тв.) (Gregory N. W., Thackrey B. A., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 3176), авторы нашли  $lg P$  (мм) =  $-(7044/T) + 15,24$ , где  $P$  — давление пара над  $Fe_2Br_6$  (тв.). В интервале 500—680° в кварцевом диафрагмовом манометре измерена диссоциация димера, причем выше 670° наблюдалась значительная р-имость паровой  $Fe^{3+}$ -фазы в  $FeBr_2$  (жидк.). Для р-ции  $Fe_2Br_6$  (газ) =  $2FeBr_3$  (газ) (2)  $lg K = -(7268/T) + 9,900$  ( $P$  в мм), откуда теплота диссоциации  $33,2 \pm 0,8$  ккал. Приняв  $\Delta C_p = -8$  (для (1)) и  $-1$  (для (2)) и используя полученные данные, авторы вычислили значения  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta F_{298}^0$  (ккал/моль) и  $S_{298}^0$  (энтр. ед.) для  $FeBr_3$  (газ) — 39,7; — 38,7; 91,1 и  $Fe_2Br_6$  (газ) — 113,5; — 101,8; 149,2. М. К.

**71133. Растворимость некоторых металлов в их расплавленных галогенидах.** Корбетт, Винбуш (The solubility of some metals in their molten halides, Corbett J. D., Winbush S. von, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 3964—3966 (англ.))

Определена растворимость шести металлов в их расплавленных галогенидах (в мол. %): Sn в  $SnCl_2$  при 500° 0,0032, в  $SnBr_2$  при 500° 0,068; Pb в  $PbCl_2$  при 600° 0,020, 70° 0,052, 800° 0,123; Tl в  $TlCl$  при 550° 0,009, 650° 0,009; Ag в  $AgCl$  при 490° 0,03, 700° 0,06; Ga в  $GaCl_2$  при 180° 1,92; Al в  $AlI_3$  при 423° 0,3. Растворимость определялась: 1) прямым анализом, 2) по потере в весе металла, 3) по весу растворенного металла, выделенного после растворения расплава. Сравнение результатов для Pb и Sn с данными по растворимости щел.-зем. металлов и Cd в их галогидных солях свидетельствует об уменьшении растворимости при уменьшении электроположительности металла. Системы Al —  $AlI_3$  и Ga —  $GaCl_2$  бесцветны; возможно, что в этих системах образуются субгалогениды. Остальные системы интенсивно окрашены. Теоретич. расчеты стабильности  $AlI_3$  подтверждают вероятность его образования. При взаимодействии газообразных хлоридов Sn (2+) и Pb (2+) с металлами при т-рах 550—950° и 500—575° соответственно не обнаружено образования заметных кол-в субгалогенидов. Д. Б.

**71134. К теории структуры металлических окислов типа  $M_2O_3$ , растворенных в расплавленных солях.** Замечания по поводу структуры чистых расплавленных металлических окислов. П. т и (Sur une théorie de la structure des oxydes métalliques du type  $M_2O_3$  dissous dans les sels fondus (Remarques sur la structure des oxydes métalliques purs fondus). Petit Georges), Congr. inter-

nat. aluminium, 1954, 1, juin, 45—49 (франц.; рез.-англ.)

Дано обобщение результатов, полученных путем криоскопич. исследований при высоких т-рах окислов типа  $M_2O_3$  в криолите и в эвтектике криолит — NaF. Эти исследования привели к созданию общей теории их строения, связанной с электроположительностью металла. В применении к Al дана теория электролитич. восстановления Al. Ионы  $Al^{3+}$  образуются из таких ионов, как  $(AlO)^+$ ,  $(AlO)_2^+$ , которые, в свою очередь, получают из  $Al_2O_3$ . Г. Г.

**71135. Система  $CaO$  —  $CaF_2$ .** Бок (The system  $CaO$  —  $CaF_2$ . Bäck Truggve), Acta chem. scand., 1954, 25, № 9, 884—888 (англ.)

Исследована электропроводность ( $\kappa$ ) расплавов системы  $CaO$  (I) —  $CaF_2$  (II). Измерения проводились в атмосфере чистого азота. Тщательно приготовленные смеси чистых I и II плавилась в графитовых тиглях. Электроды применялись молибденовые. Т-ра измерялась термопарой Pt — Pt/Rh (10% Rh). Фазовые превращения определялись по точкам изломов на кривых  $lg \kappa - 1/T$ . По полученным данным построена диаграмма т-ра — состав, характеризующаяся расщеплением в области от 0,8 до ~10 мол. %  $CaO$ . Максимум на кривой расщепления отвечает 1485° и 92,5 мол. % II. Отмечено, что в точке плавления II (1418°)  $\kappa = 3,56$  ом $^{-1}$ см $^{-1}$ , что близко к значению при этой т-ре для  $CaCl_2$  ( $\kappa = 4,17$  ом $^{-1}$ см $^{-1}$ ), полученному экстраполяцией ранее опубликованных данных (Drossbach P., Electrochemie geschmolzener Salze. Berlin, 1938, 72). Е. Б.

**71136. Фазовые равновесия в системе  $CaO$  —  $TiO_2$ .** Де-Врис, Рой, Осборн (Phase equilibria in the system  $CaO$  —  $TiO_2$ . DeVries R. C., Osborn E. F., Roy R.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 12, 1069—1073 (англ.)

Методами термич. анализа, закалки, рентгенофазовым и оптич. изучена диаграмма состояния системы  $CaO$  (I) —  $TiO_2$  (II). Установлено наличие двух соединений:  $CaO \cdot TiO_2$  (III) и  $3CaO \cdot 2TiO_2$  (IV). III плавится конгруэнтно при  $1954 \pm 18^\circ$  и образует эвтектику с II при  $1460 \pm 5^\circ$  и 83% вес. II. IV плавится инконгруэнтно при  $1750 \pm 10^\circ$  с образованием жидкой фазы, содержащей 42% вес. II и твердой фазы III. IV образует с I эвтектику при  $1695 \pm 5^\circ$  и 39% вес. II. Область твердых р-ров на базе III и IV с  $I < 2$ —3%. Полученные данные согласуются с литературными данными (Ершов Л. Д., Тр. Гос. Всес. ин-та по проектир. и научно-исслед. работам в цемент. пром-сти, Гипроцемент, 1940, 1, 5; Fisk H. C., J. Amer. Cer. Soc., 1951, 34, 9). Е. Б.

**71137. Рентгенографическое исследование системы  $KCl$  —  $TlCl$ .** Брауэр, Мюллер (Röntgenuntersuchung des Systems  $KCl$  —  $TlCl$ . Brauer G., Müller R.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 279, № 3-4, 138—140 (нем.)

Рентгенографически изучена система  $KCl$  (I) —  $TlCl$  (II) и показано, что в противоположность результатам термич. анализа (Sandonnini C., Aureggi P. C., Atti Reale Accad. Lincei Rend., 1911, 20, 11, 591; Sandonnini C., Gazz. chim. Ital., 1914, 44, 308) I и II не образуют непрерывного ряда твердых р-ров. Смеси солей расплавлялись в запаянных стеклянных ампулах; т-ра медленно (2 часа) понижалась на 50° ниже точки кристаллизации и ампулы помещались в смесь  $CCl_4$  + сухой лед ( $-20^\circ$ ). Исследуемые пробы смешивались с NaCl в качестве стандарта. Для чистых I и II и для всех смесей получены неизменные константы: для I  $a = 6, 279 \pm 0,003$  кХ и для II  $a = 3,836 \pm 0,003$  кХ. Снимки ряда проб отчетливо показали гетерог. характер сплавов, причем сравнением рентгенограмм сплавов и механич. смесей солей того же состава установлены границы смешиваемости (вблизи т-ры плавления):  $5 \pm 2$  мол. % I во II и  $8 \pm 2$  мол. % II в I. Таким образом, I и II в соответствии с различной кристаллич. структурой

показывают ограниченную смешиваемость в твердом состоянии.

**Ю. Т. 71138.** Выяснение молекулярных форм существования окислов алюминия, магния и бериллия, растворенных в расплавленных фторидах, в чистой NaF, в эвтектике NaF — KF и в криолите по криоскопическим данным. Ролен (Contribution a l'étude de l'état moléculaire de l'alumine, la magnésie et l'oxyde de beryllium en solution dans les fluorures fondus, par cryoscopie dans NaF pur, dans l'eutectique NaF — KF, et dans la cryolithe. Rolin Maurice), Congr. internat. aluminium, 1954, I, juin, 51—61 (франц.; рез. англ.)

Для выяснения степени диссоциации растворенных в расплавленных солях окислов проведены криоскопич. исследования  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $BeO$  и  $AlCl_3$ , растворенных в NaF и эвтектике. Кратко описана методика. Обсуждаются схемы р-ции ионизации. Авторы приходят к выводу, что  $LiCl$ ,  $NaCl$  и  $AlCl_3$  сильно ионизированы в расплавленных фторидах; конц-ция  $MgO$ ,  $BeO$  и  $Al_2O_3$  должна быть  $< 1\%$  для того, чтобы ионизация этих окислов могла быть замечена. Только окислы сильно электроположительных металлов, подобные  $Li_2O$ , заметно ионизированы при относительно высоких конц-циях. Вообще говоря, растворимые в расплавленных фторидах окислы могут рассматриваться только как слабые электролиты.

**Б. Л. 71139.** Образование  $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$  в системе  $BaCl_2$  —  $CeCl_3$  —  $BaZrO_3$ . Кейси, Кац, Орт (Formation of  $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$  in the system  $BaCl_2$  —  $CeCl_3$  —  $BaZrO_3$ . Casey J. J., Katz Lewis, Orr William C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2187—2189 (англ.)

При низком содержании Cl и т-ре  $\sim 1000^\circ$  в системе  $BaCl_2$  —  $CeCl_3$  —  $BaZrO_3$  (атомное отношение  $Ce : Zr = 0,01—0,053$ ) часть ионов  $Ba^{2+}$  в  $BaZrO_3$  (I) замещается на  $Ce^{3+}$ ; при возрастании относительного содержания  $Ce$  до 0,667 ион  $Ce^{3+}$  появляется в затвердевшем расплаве, в то время как содержание Ba в этой фазе падает до 1,4%. Этот факт и данные рентгеновского анализа, указывающего на постепенное исчезновение кубической решетки I и появление гранецентрированной, тетрагональной и моноклинной решеток, можно считать следствием р-ции:  $2CeCl_3 + 3BaZrO_3 \rightarrow 3BaCl_2 + 3ZrO_2 + Ce_2O_3$ , в результате которой образуется несколько новых фаз. Гранецентрированная решетка, аналогичная решетке  $Ce_2Ta_2O_7$ , соответствует  $Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2$  (II). Из данных рентгеновского анализа рассчитаны параметры этой решетки (10,699 + 0,005 Å). Поскольку II легко окисляется на воздухе до  $CeO_2 \cdot ZrO_2$ , решетка этого типа постепенно исчезает; тетрагональные и моноклинные решетки, не изменяющиеся на воздухе, т. е. не содержащие  $Ce^{3+}$ , автор приписывает  $ZrO_2$ , который только частично переходит из высокотемпературной тетрагональной модификации в низкотемпературную моноклинную. Параметры тетрагональной решетки  $a$  5,04 ± 0,01,  $c$  5,19 ± 0,01 Å близки к литературным данным; данные, полученные для моноклинной решетки, не согласуются с литературными.

**Л. Б. 71140.** Комплексообразование и твердые растворы в адинагональной взаимной системе из молибдатов и хлоридов натрия и калия. Бухалова Г. А., Матейко З. А., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 5, 887—895

Визуально-политермическим методом изучена тройная взаимная система Na, K || Cl,  $MoO_4$ . В двойной системе  $Na_2MoO_4$  (I) —  $K_2MoO_4$  (II), в отличие от данных других авторов (РЖХим, 1954, 16032), найдено два incongruentно плавящихся соединения, эвтектика при т-ре 667° и 19 мол. % II и две переходные точки при 686° и 37% II и при 737° и 54% II. В системе  $Na_2Cl_2$  (III) — I найдено соединение  $NaCl \cdot Na_2MoO_4$  (IV) с т. пл. 644° и две эвтектики: точки при 628° и 58% I и при 606° и 81% I. В системе  $K_2Cl_2$  (V) — II найдена эвтектич. точка при 622° и 46% V. Поверхность кристаллизации системы включает 7 полей и 5 инвариантных точек (состав в экв. %): эвтектич. Е11 при 507° и 42 III,

47 II, 11 I, тв. фазы V, IV,  $Na_2MoO_4 \cdot 2K_2MoO_4$  (VI); и переходные  $P_1$  при 527° и 41 III, 53,5 II, 5,5 I, тв. фазы V, II, VI;  $P_{III}$  при 543° и 30 III, 35 II, 35 I, тв. фазы IV, VI  $Na_2MoO_4 \cdot K_2MoO_4$  (VII);  $P_{IV}$  при 560° и 19 III, 24 II, 57 I, тв. фазы IV, VII, I;  $P_V$  при 524° и 49,5 III, 41,5 II, 9 I, тв. фазы III, V, IV. Система относится к адинагонально-обратному типу взаимных систем.

**И. В. 71141.** Замечания к системе  $B_2O_3$  —  $SiO_2$  —  $P_2O_5$ . Часть 2. Тройная система. Энглерт, Хаммел (Notes on the system  $B_2O_3$  —  $SiO_2$  —  $P_2O_5$ . Part 2. The ternary system. Englert W. J., Hummel F. A.), J. Soc. Glass Technol., 1955, 39, № 187, T121 — T127 (англ.)

Рентгенофазовый анализ и микроскопич. исследование 25 образцов различного состава (метод подробно описан в I части работы, см. РЖХим, 1956, 28467) позволили установить, что первичной фазой кристаллизации над значительной частью треугольника состава системы  $B_2O_3$  —  $SiO_2$  —  $P_2O_5$  является, повидимому,  $BPO_4$ . Комбинация  $B_2O_3$  —  $SiO_2$  —  $P_2O_5$  практически не соответствует собственно тройной системе при атмосферном давлении и т-ре ниже 1400° благодаря стойкости, с которой расплавы удерживают  $H_2O$ . В связи с этим находится различное поведение порошкообразных и зернистых образцов. В опытах по закалке в первых обнаружена кристаллизация  $H_3BO_3$  при наличии 25%  $B_2O_3$  в сплаве, тогда как во вторых образцах  $B_2O_3 \cdot 3H_2O$  кристаллизуется лишь при содержании 40% или более  $B_2O_3$ . Приведены результаты нескольких опытов с  $SiP_2O_7$ .

**Ю. Т. 71142.** Система  $FeO$  —  $Al_2O_3$  —  $SiO_2$  (II). Шэрер, Яги (FeO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  系 - II. J. F. Shafer, 八木健三), 岩石矿物床学会誌, Гансэй, кобуцу косё гаккайшй, J. Japan Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologist, 1953, 37, № 5, 193—208 (япон.)

Часть I см. РЖХим, 1955, 7158.

**71143.** Об образовании новых фаз в процессе превращений, происходящих при плавлении в системе  $Na_2O$  —  $CaO$  —  $SiO_2$  —  $CO_2$ . Крйгер, Блмер (Über die Phasenumbildung bei den unter Schmelzbildung verlaufenden Umsetzungen im System  $Na_2O$  —  $CaO$  —  $SiO_2$  —  $CO_2$ . Kröger C., Blömer J.), Z. anorgan. allgem. Chem., 1955, 280, № 1-3, 51—64 (нем.)

Исследовано термич. разложение смесей соды — известняк (I) — кварц (II),  $Na_2Si_2O_5$  (III) — I и III — II — I. Нагревание велось при 780—860° в течение 90 мин. Определение кристаллич. фаз производилось рентгенографически (для определения интенсивностей использовался рентгенонометр с автоматич. записью). В процессе термич. превращений смесей образуются комбинации фаз, которые не соответствуют равновесиям в системе  $Na_2O$  —  $CaO$  —  $SiO_2$ . Указаны р-ции, рассмотрение которых позволяет предсказать, при каких т-рах появляются первичные (перитектические, а не эвтектические) расплавы и связанное с ними скачкообразное повышение скорости р-ции. Образование  $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$  (IV) и  $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$  (V), появляющихся в качестве продуктов р-ции, зависит в большей мере от кристаллич. или стеклообразного состояния III, а не от соотношения компонентов в исходных смесях. Многообразие линий на рентгенограммах IV и V не исчерпывается какой-либо определенной кристаллич. решеткой. Допуская наличие куб. структуры, авторы нашли константы решеток (в кХ):  $7,452 \pm 0,004$ ,  $7,545 \pm 0,007$ ,  $7,563 \pm 0,006$  для  $Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ , IV и V соответственно.

**Ю. Т. 71144.** Криоскопическое изучение механизма образования смешанных кристаллов в среде расплавленной  $Na_2SO_4$ . Пти (Analyse du mécanisme de la formation de cristaux mixtes par étude cryoscopique en milieu sel fondu  $[SO_4Na_2]$ . Petit Georges), C. r. Acad. sci., 1954, 239, № 4, 353—354 (франц.)

Криоскопич. методом исследована степень связанности

ионов различных солей в расплавленной  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Установлено, что в исследованном интервале концентраций (0,0—0,2 M) ионы солей  $\text{KF}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{KBr}$  могут рассматриваться как взаимно несвязанные, так как суммарный термич. эффект для данной молярности равен алгебраич. сумме термич. эффектов каждого изолированного иона. Для  $\text{CaF}_2$  и  $\text{LiF}$  эксперим. значения выше теор., рассчитанных в предположении наличия несвязанных ионов, что свидетельствует о перегруппировке ионов при образовании целых молекул и о различной их связанности в молекуле.

**71145. Новые измерения растворимости кварца, тридимита и кристобалита в воде под давлением при критической температуре.** Вьяр, Сабатье (Nouvelles mesures de la solubilité du quartz, de la tridymite et de la cristobalite dans l'eau sous pression au-dessus de la température critique. Wyart Jean, Sabatier Germain), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 19, 1905—1907 (франц.)

Результаты прежних измерений (РЖХим, 1955, 28469) не совпадали с данными других авторов. Эти измерения повторены с улучшенной методикой. При 400° растворимость кварца (в г на кг воды) при разных давлениях равна: 500 бар—1,10; 1000 бар—1,65; 1500 бар—2,00; 2000 бар—2,20, что мало отличается от ранее опубликованных результатов (РЖХим, 1955, 16906). Растворимость кристобалита и тридимита несколько больше (450 бар—1,21 и 1,34; 1000 бар—1,69 и 1,96; 1500 бар—2,06 и 2,62).

**71146. Произведения растворимости роданида серебра и роданоаргентаата натрия. Леден, Нильссон** (The solubility products of silver thiocyanate and sodium dithiocyanatoargentate (I). Leden Ido, Nilsson Rolf), Svensk kem. tidskr., 1954, 66, № 4, 126—136 (англ.)

В результате потенциометрич. исследования найдены величины  $[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = A = 1,08 \pm 0,02 \cdot 10^{-12}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup> при 25° и  $[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]^2 = 4,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-13}$  моль<sup>3</sup>/л<sup>3</sup> в р-ре, насыщ.  $\text{NaAg}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  (I) и содержащем р-ры  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{NaSCN}$  с ионной силой 4. В таком р-ре  $A = 7,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-13}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>. Установлено, что  $\text{AgSCN}_{\text{тв}}$  переходит в твердый I, если конц-ия  $\text{SCN}^-$  в р-ре превышает 0,53 моль/л, а  $[\text{Na}^+] = 4M$ .

**71147. Новый метод графического изображения 5-компонентных водно-солевых систем обменного типа. Канёк** (Nowe ujęcie graficzne równowag rozтворowych 5-skladnikowych układów solnych typu wymiennego. Kaniok Kazimierz), Roczn. chem., 1955, 29, № 2—3, 876—887 (польск.; рез. нем., русс., англ.)

Разработан новый метод изображения 5-компонентной водно-солевой системы типа  $A, B, C \parallel X, Y - \text{H}_2\text{O}$ , который позволяет графич. путем находить полный состав системы. Фигуративные точки пространственной политемной системы, насыщ. в отношении  $\text{NaCl}$ , помещены на двух разных проекциях на плоскости ромба. Рассмотрены преимущества метода на примере его применения при изображении морской солевой системы.

**71148. К исследованию аценафеновой фракции. Свентославский, Щепаник, Груберский** (Z badań nad frakcją acenafenową. Świątosławski W., Szczepanik R., Gruberski T.), Przem. chem., 1954, 10, № 3, 163—166 (польск.; рез. русс., англ.)

Изучался процесс дистилляции аценафеновой фракции высокотемпературной каменноугольной смолы (КС). Приведены три кривые: 1) дистилляции, 2) исчезновения кристаллов отобранных фракций и 3) изменения т-р исчезновения кристаллов, выделяющихся при охлаждении р-ров каждого из отобранных образцов в метиловом спирте. Компонент, выкристаллизовавшийся первым из данной полиэвтектич. смеси, предложено называть «главным компонентом кристаллизации». На основании полученных данных разработан общий метод исследования сложных

эвтектич. систем, позволяющий наметить пути разделения компонентов высокотемпературной КС. Подтверждено, что для фракции, кипящей в интервале 260—290°, главным компонентом кристаллизации из проб, отобранных при т-рах, лежащих несколько ниже т-ры кипения аценафена, является аценафен.

**71149. Кинематическая вязкость, температуропроводность и числа Прандтля водно-спиртовых смесей.** Ройтер И. М., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 189—196

Используя ранее опубликованные работы (РЖХим, 1954, 44194, 1956, 50156), автор вычислил значения кинематич. вязкости, температуропроводности и чисел Прандтля для водно-спиртовых смесей. Даны графики, позволяющие определить значения соответствующих параметров при любом содержании спирта в смеси. С. К.

**71150. Положительно-отрицательные изотермы показателей преломления Иоффе Б. В., Докл. АН СССР, 1954, 97, № 5, 855—858**

Рассмотрены условия возникновения изотерм показателей преломления, характеризующихся наличием точки перегиба и перемены знака отклонений от аддитивности. В качестве примеров рассмотрены кривые  $\Delta n(V)$ ,  $\Delta R(V)$  и  $\Delta \nu(V)$  для систем  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CCl}_4$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 - m\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CHBr}_3$ . Автор приходит к выводу, что точки перегиба кривых не обязательно связаны с образованием в системе хим. соединений; S-образная форма  $n(V)$  вызывается противоположным действием факторов, определяющих значения  $\Delta d$  и  $\Delta R$ . Аналогичное заключение для экстремальных точек см. РЖХим, 1956, 46334.

**71151. Фазовые равновесия в системе двуокись углерода — метан. Доннелли, Катц** (Phase equilibria in the carbon dioxide — methane system. Donnelly Harold G., Katz Donald L.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 3, 511—517 (англ.)

Изучено фазовое равновесие в системе  $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$  (I) в пределах т-р от +30 до —100. Система I имеет нормальные критич. область и равновесия пар — жидкость вплоть до тройной точки  $\text{CO}_2$ . Моновариантная трехфазная кривая показывает резкий максимум, который находится в нормальной области равновесия пар — жидкость. Экстраполированные данные показывают, что при —98,3° смеси, содержащие менее 4%  $\text{CO}_2$ , не образуют твердых фаз ни при каком давлении.

**71152. Физико-химический анализ системы азотная кислота — уксусная кислота.** Атомная концентрация и коррозионные свойства системы. Титов А. В., Ж. общ. химии, 1954, 24, вып. 1, 78—81

Изучена система  $\text{HNO}_3 - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  методом атомных концентраций (Заславский И. И., Вознесенский О. М., Ж. общ. химии, 1946, 16, 1189). Определены при 25° уд. веса смесей (от 0 до 100% через каждые 10%). Сделан вывод о незначительном хим. взаимодействии  $\text{HNO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и малой устойчивости получающегося соединения. Исследования коррозионных свойств смесей указывают, что миним. потеря в весе образца стали происходит в смеси, состав которой соответствует соединению  $\text{HNO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  (приводится описание методики исследования). Это, по мнению автора, еще раз доказывает существование в системе хим. соединения  $\text{HNO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ , что соответствует ранее опубликованным выводам (Микиджьян С. П., Трифонов Н. А., Ж. общ. химии, 1947, 17, 1034, 1231, 2216).

**71153. Об оксониевых соединениях сложных эфиров с органическими кислотами. II. Система цетилацетат — уксусная кислота.** Сумарокова Т., Бнялаев К., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 3, 477—479

Изучена вязкость и плотность р-ров системы  $\text{CH}_3\text{COOC}_{16}\text{H}_{33} - \text{CH}_3\text{COOH}$  при т-рах 40, 50, 60 и 70°. Установлено,



что с повышением  $t$ -ры изотермы вязкости становятся выгнутыми к оси абсцисс на всем своем протяжении, что может быть обусловлено распадом ассоциированных молекул уксусной  $k$ -ты при повышении  $t$ -ры и более энергичным взаимодействием компонентов. Изотермы уд. объема прямые. Автор считает, что это отражает взаимную компенсацию процессов (хим. взаимодействия и распада ассоциированных молекул уксусной  $k$ -ты). Полученные результаты при сопоставлении с данными о взаимодействии уксусной  $k$ -ты с этилацетатом, бутилацетатом, амилбутиратом и амилацетатом подтверждают положение, что удлинение спиртового радикала сложного эфира сопровождается более глубоким взаимодействием компонентов. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 50198. Л. А.

**71154. Равновесие пар — жидкость при 200 мм рт. ст. Бинарные системы: нафталин —  $n$ -тетрадекан, нафталин-1-гексадецен,  $n$ -тетрадекан-1-гексадецен; тройная система: нафталин- $n$ -тетрадекан-1-гексадецен. В ард, Винкль (Vapor-liquid equilibria at 200 mm of mercury. Binary systems: naphthalene- $n$ -tetradecane, naphthalene-1-hexadecene,  $n$ -tetradecane-1-hexadecene; ternary system: naphthalene- $n$ -tetradecane-1-hexadecene. Ward S. H., Van Winkle Matthew), Ind. and Engng Chem., 1954, 46, № 2, 338—350 (англ.)**

В аппаратуре, описанной ранее (Jones C. A. и др., Ind. and Engng Chem., 1943, 35, 666—672) и несколько видоизмененной авторами, исследованы равновесия пар — жидкость бинарных систем: нафталин (I) —  $n$ -тетрадекан (II), I—1-гексадецен (III), II—III и тройной системы I—II—III при остаточном давл. 200 мм рт. ст. Составы бинарных и тройной смесей определялись по коэфф. преломления и точкам кипения смесей. Даны ур-ния для коэфф. активности компонентов, давление паров и констант равновесия, удовлетворяющие опытным данным с точностью до 1,5%. Показано, что ни одна из бинарных смесей, так же как и тройная система I—II—III, не отклоняется сильно от идеального поведения. В тройной системе I—II—III изотермич. и изобарич. изменение констант равновесия с изменением состава весьма значительно. Ю. Т.

**71155. Растворимость циклогексаноноксима в различных растворителях. Хазанова Н. Е., Тр. Н.-и. и проектного ин-та азотной промышленности, 1954, № 4, 17—22**

По описанной ранее методике (РЖХим, 1956, 42625) исследована растворимость циклогексаноноксима (I) в циклогексане (II), воде (III), аммиачной воде (IV) и жидком аммиаке (V), а также растворимость III в I. Найдено, что в случае II эксперим. данные ложатся на плавную кривую; выше  $t$ -ры плавления I-компоненты смешиваются неограниченно. В случае III исследована растворимость I и III в пределах 0—9 вес. % I и растворимость III в I в пределах 0—20 вес. % III; найдена область гетерогенного равновесия жидких I и III: тройная точка (равновесие твердого I и двух жидких фаз) лежит при  $65 \pm 0,5^\circ$ , состав равновесия жидких фаз — 3,5 и 94% I. В случае IV найдено, что общая картина фазовых равновесий не меняется, но растворимость I растет с увеличением конц-ии аммиака, а  $t$ -ра тройной точки понижается (до  $45,5 \pm 0,5^\circ$  при 16,9 вес. % аммиака). Качественные опыты с V показали, что I и V неограниченно смешиваются вплоть до очень низких  $t$ -р. Высказано предположение, что I дает с V жидкое соединение, неограниченно смешивающееся с V. В. Ф.

**71156. Система вода — формальдегид. VI. Условия равновесия жидкой и газообразной фаз. Иличето (Sul sistema acqua-formaldeide. Nota VII. Equilibri delle fasi liquida e gassosa. Iliceto Antonio), Gazz. chim. ital., 1954, № 5-6, 536—552 (итал.)**

Найдена зависимость между давлением  $\text{HCHO}$  (I) в паровой фазе водн. р-ра I и его молярной долей в жидкой фазе. С помощью ряда допущений оценена константа равновесия ( $K$ ) и рассчитана теплота  $r$ -ции гидратации и полимеризации I в газовой и жидкой фазах. Теплота  $r$ -ции

$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})_2$  в газовой фазе составляет 10,32 ккал; для  $r$ -ции  $\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{HCHO} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$  в газовой фазе 11,6 ккал; в жидкой фазе 8,8 ккал. Часть V см. РЖХим, 1955, 575.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16, 10717—10718. С. С. Davis. **71157. О системе вода — формальдегид. VII. Перегонка водных р-ров формальдегида. Иличето (Sul sistema acqua — formaldeide. Nota VII. Distillazione delle soluzioni acquose di formaldeide. Iliceto Antonio), Chimica e industria, 1954, 36, № 7, 523—528 (итал.; реф. франц. англ., не г.)**

Показано, что в системе вода — формальдегид  $> 95^\circ$  образуются азеотропы при конц-иях формальдегида, возрастающих с повышением  $t$ -ры. Обогащение формальдегидом газовой фазы при дистилляции с частичной конденсацией паров объясняется медленностью процессов гидратации и полимеризации, которые ограничивают растворение безводн. формальдегида в конденсате. Этим объясняется различие результатов различных авторов (ложные азеотропы). По этой же причине можно, при большом возврате флегмы, получить дистилляты с большей конц-ией, чем исходная жидкость. Конц. р-ры формальдегида можно получить, используя указанный кинетич. эффект: при низких  $t$ -рах большая скорость перегонки позволяет использовать весьма разб. р-ры; при высоких  $t$ -рах высокое значение отношения возвращенной флегмы к дистиллируемой жидкости способствует получению более конц. дистиллата. Ю. М.

**71158. Номограммы для определения кривой равновесия жидкость — пар на основании кривой состава для двухкомпонентной жидкой смеси. Букала, Маевский, Родзинский (Nomogramy do wyznaczania krzywej równowagi międzyfazowej ciecz-para z krzywej składu dla dwuskładnikowych mieszanin cieczy. Bukala M., Majewski J., Rodziński W.), Przem. chem., 1955, 11, № 4, 186—190 (польск.; реф. русс., англ.)**

Приведены две номограммы для решения выведенного авторами (РЖХим, 1956, 29478) ур-ния. Предложенный метод иллюстрируется примером смеси: вода — 2-метил-3-бутил-2-ол при давл. 768,5 мм рт. ст. В. У.

**71159. Равновесие жидкостей в системе из углеводородов и жидкого аммиака. II. Системы  $n$ -гексан — циклогексан — жидкий  $\text{NH}_3$  и  $n$ -гептан — октан — жидкий  $\text{NH}_3$ . Исиды (二, 三の炭化水素油と液體アンモニアとの3成分平衡. 第二報. n-ヘキサン-シクロヘキサン-液安系およびn-ヘプタン-オクタン-液安系. 石田清春), 工業化学雑誌, Koré kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 7, 479—481 (япон.)**

Исследовано равновесие системы  $n$ -гексан — циклогексан —  $\text{NH}_3$  при  $20^\circ$  и системы  $n$ -гептан — октан —  $\text{NH}_3$  при  $20$  и  $0^\circ$ . Из смеси парафинов  $\text{NH}_3$  может избирательно экстрагировать олефины и почти не экстрагировать нафты. Часть I см. РЖХим, 1956, 46362. Л. Д.

**71160. Взаимодействие между мочевиной и карбоновыми кислотами в растворе. Кетелар, Лопстра (The interaction between urea and carboxylic acids in solution. Ketelaar J. A. A., Loopstra B. O.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 2, 113—116 (англ.)**

Определена растворимость при  $25^\circ$  в тройных системах: вода (I) — мочевина (II) —  $n$ -валериановая  $k$ -та и I—II—изовалериановая  $k$ -та. В обеих системах имеется почти аналогичная область расслаивания, простирающаяся до 23—24 мол. % мочевины. Определены теплоты смешения  $n$ -масляной и изомасляной  $k$ -т с эквимол. кол-вами I и насыщ. р-ров II в I. В обоих случаях получены малые и очень близкие величины. Карбоновые  $k$ -ты с разветвленной и не разветвленной цепью вопреки ранее опубликованному утверждению (Schlenk W., Ann., 1949, 565, 204) ведут себя одинаково в р-рах мочевины в воде. Это согласуется с мнением, что образование твердых комплексов  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$  с неразветвленными молекулами углеводородов и  $k$ -т

являет  
ОСН-  
ккал.

Davis.

егона  
istema  
e solu-  
nio),  
и; рез.

> 95°

а, воз-

льден-

конден-

ов гид-

Раство-

объяс-

ложные

ом воз-

нц-ней,

ьдегид-

эффект:

эволюет

х высо-

дистил-

е конц.

Ю. М.

новости

двух

М а с а

paczania

krzywe

у. В у-

i W.),

ск.; рез.

едедного

оженный

2-метил-

В. У.

неводоро-

диологек-

ик NH<sub>2</sub>

а-то-3

液 (液)

春), I.

S. Japan.

япон.)

диологекс-

NH<sub>2</sub> при

рительно

вать наф-

Л. Л.

бонитов

ра (The

solution).

i. Recueil

г.л.)

системам:

и I-II

т-ся почти

оходяся до

смешения

-вами I и

и малые и

азветвлен-

опублико-

665, 204

Это согла-

мплексов

дов и к

происходит за счет внедрения этих молекул в каналы гексагональной структуры II (куда не могут быть помещены разветвленные молекулы) и что такие комплексы могут образовываться только в твердом состоянии. И. В.

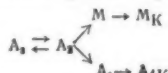
71161. Исправление к статье «Растворимость солей при высоких температурах». Гавриш М. Л., Галингер И. С., Докл. АН СССР, 1955, 105, № 5, 884 К РЖХим, 1956, 9328.

71162. Исправление к статье «Предвычисление ограниченной растворимости в бинарных смесях». Дофен (Errata. Dauphin J.), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 4, D30 К РЖХим, 1956, 35292.

См. также: Фазовые переходы 70951, 70958. Термодинамика 71324, 71361. Термодинамика: кристаллов 70989, 71023; аморфных тел, жидкостей и газов 71046, 71073, 71268, 71850, 72377. Ур-ния состояния 71054, 71055. Равновесия 71265, 71266, 71402, 71408, 71403, 71409, 71411, 71412, 71870. Физ.-хим. анализа систем: металлург. 70953, 70957, 70990; неорганич. 70959, 71254, 71327, 72369—72371; органич. 71363. Приборы и методы 72147—72150, 72156—72160. Др. вопр. 70889, 70955, 70964, 71270, 71404, 71407, 71410, 73678, 73816, 73816, 73820.

## КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

71163. О кинетике определенного типа одновременно протекающих реакций. Заградник, Шмидт (O kinetice jisteho typu simultánních reakcí. Zahrádnik Rudolf, Schmidt Oskar), Chem. listy, 1956, 50, № 2, 180—184 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 4, 802—807 (нем.; рез. русск.). Рассмотрена кинетика р-ции, протекающей по схеме



Р-ция моделирует ход метаболизма некоторых токсич. вв в живом организме. Luboš Matoušek.

71164. Об одном приложении статистики к химической кинетике. Хейберхтс, Аллэ, Крёйс (Une application de calcul statistique à la cinétique chimique. Huyberechts S., Halleux A., Kruys P.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, 64, № 5—6, 203—209 (франц.; рез. англ.).

Приложение метода наименьших квадратов для вычисления энергии и энтропии активации из опытных данных. Х. Б.

71165. Влияние температуры на стерические факторы простых и радикальных реакций. Степухович А. Д., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовский ун-т. Саратов, 1955, 614—618, Докл. АН СССР, 1956, 107, № 3, 436—439.

На основании ранее полученных ф-л для стерич. факторов (в) (РЖХим, 1955, 28490) выведены ф-лы для температурных коэф. ф. с мономолекулярных ( $s_1$ ), бимолекулярных ( $s_2$ ) простых и радикальных р-ций и путем интегрирования их — приближенные ф-лы для зависимости  $s$  от т-ры:  $(s_1)_T / (s_1)_T = (T_2 / T_1)^{(n-1)/2}$  ( $n$  — число нормальных колебаний молекулы или радикала  $R$ ). В мономолекулярных р-циях  $s$  с возрастанием т-ры увеличиваются и только при высоких т-рах близки к единице. В бимолекулярных р-циях  $s$  заметно уменьшаются с возрастанием т-ры. А. С.

71166. Стереохимия бимолекулярных реакций замещения. Кардуэлл (The stereochemistry of bimolecular substitution reactions. Cardwell H. M. E.), Chemistry and Industry, 1955, № 16, 422—424 (англ.).

Стереохимия р-ций замещения  $X-Z-Y \rightarrow X-Z+Y$ , протекающих по ионному механизму через активирован-

ный комплекс (АК)  $X-Z^+Y^-$ , рассмотрена с точки зрения характера незаполненных орбит в АК. В случае, если АК имеет незаполненную  $s$ -орбиту, наиболее выгодно линейное строение АК. Если в переходном состоянии осуществляется  $sp^3$ -гибридизация, то свободной является  $p_z$ -орбита,  $X^-$  и  $Y^-$  располагаются по разные стороны от плоскости  $xy$  в направлении  $p_z$ -орбиты и р-ция идет с инверсной конфигурацией. При замещении в октаэдрич. комплексах ( $d^2sp^3$ -орбиты) свободной в АК может быть  $d_{x^2-y^2}$ -орбита, АК имеет строение тригональной бипирамиды (ТБ),  $X^-$  и  $Y^-$  расположены по одну сторону от плоскости  $xy$ , но экранированы друг от друга заместителем, находящимся в направлении оси  $Z$ . Замещение приводит к *цис-транс*-изомеризации. Если незаполнена  $d_{z^2}$ -орбита, то АК имеет строение тетрагональной пирамиды,  $X^-$  и  $Y^-$  расположены по одну сторону от плоскости  $xy$  и замещение идет с сохранением конфигурации, но  $X^-$  и  $Y^-$  ничем не экранированы друг от друга. Поэтому, хотя в этом случае замещение протекает без сильного смещения остальных аддендов, но энергетически менее выгодно, чем в случае свободной  $d_{x^2-y^2}$ -орбиты. Поэтому замещение преимущественно пойдет через АК, имеющий строение ТБ, но конфигурация, в силу наличия второго пути, будет изменяться неполностью. Если у исходной молекулы имеются свободные орбиты (комплексные соединения платины  $cdsp^2$ -орбитами и свободной  $p_z$ -орбитой), АК имеет строение ТБ ( $dsp^3$ -орбиты), причем самой выгодной оказывается конфигурация, при которой наиболее отталкивающиеся заместители вместе с  $Y^-$  образуют тригональную плоскость ТБ, причем  $X^-$  располагается в этой плоскости. Этим объясняется закономерность *транс*-влияния. Д. К.

71167. Химическая проводимость реакции  $2JH = J_2 + H_2$ . Пенелу (La conductance chimique de la réaction  $2JH = J_2 + H_2$ . Pénéloux André), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 14, 1531—1533; Errata. C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 23, 2272 (франц.).

С точки зрения понятия «химическая проводимость» (РЖХим, 1956, 61049) рассмотрена возможность протекания р-ции  $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2JH$  через два различных (а не через один) активированных комплекса и установлено, что указанный механизм приводит к значительно более низким константам скоростей, чем это следует из кинетич. теорий газов и из опыта. Д. К.

71168. Изучение свободных радикалов масс-спектрометрическими методами. Лоссинг (The study of free radicals by mass spectrometric methods. Lossing F. P.), Ind. chim. belge, 1954, 19, № 6, 613—617 (англ.; рез. франц., голл., нем.). Обзор. Библ. 19 назв. Е. Ф.

71169. Панорамный масс-спектроскоп для кинетических исследований. Леже (A panoramic mass spectroscop for kinetic studies. Leger Édouard G.), Canad. J. Phys., 1955, 33, № 2, 74—95 (англ.).

Описан масс-спектроскоп для непрерывного исследования продуктов хим. р-ций, длительность которых  $\sim 1/10$  сек. Основные особенности: 1. Разрешающая сила 65.2. Быстрый впуск газа без соударений между молекулами из реакционного сосуда (давл. 100 мм рт. ст.) в ионизационную камеру (давл.  $10^{-4}$  мм рт. ст.) осуществляется применением малого напускного отверстия (диам. 25  $\mu$ ) непосредственно возле ионизационной камеры. Скорость отдачи 100 л/сек при  $10^{-4}$  мм рт. ст. 3. Электрич. разверстка масс-спектра ( $\sim 40$  пиков в 5 мсек) обеспечивается наложением пилообразного напряжения (10—1800 в, 260 гц) на постоянное ускоряющее напряжение (500—2000 в). Напряженность магнитного поля 3800 гс). 4. Коллатором служит вторичный электронный умножитель. 5. Спектр регистрируется осциллографом и фотографируется с его экрана кинокамерой

(128 кадров в 1 сек.). Прибор испытан при исследовании продуктов р-ции эфира с  $O_2$  (180 и 215°, 50 мм рт. ст.), причем зарегистрировано характерное нарастание пика  $m/e = 28(CO^+)$ , убыль пиков  $m/e$  45, 31 (из эфира) и 32 ( $O_2^+$ ). Зарегистрировано изменение во времени конц-ии промежуточных продуктов р-ции.

Е. Ф. 71170. Масс-спектрометрическое исследование органохлорсиланов. Соколов Н. Н., Андрианов К. А., Акимов С. М., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 4, 675—683

На масс-спектрометре анализировались метилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, триметилхлорсилан, этилтрихлорсилан, диэтилдихлорсилан, триэтилхлорсилан, фенилтрихлорсилан, метилфенилдихлорсилан и четыреххлористый кремний. Установлен характер их распада при бомбардировке электронами с энергией 100 эв. Распад, в основном, происходит путем отрыва органич. радикала или атома Cl. В соединениях  $RSiCl_3$  вероятность разрыва связи Si—Cl в 2 раза больше, чем связи Si—R; в соединениях  $R_2SiCl_2$  больше вероятность разрыва связи Si—R. В соединениях  $RSiCl_2$  вероятность разрыва связи Si—R в 2 раза больше, чем связи Si—Cl. Вероятность разрыва связи Si—R уменьшается с увеличением радикала. Е. Ф.

71171. Средняя продолжительность жизни стирольных свободных радикалов. I. Фотополимеризация в свободно падающем потоке. Гольдфингер, Хеффелфингер (The half-life of the styrene free radical. I. Photopolymerization in a free falling stream. Goldfinger George, Heffelfinger Carl), J. Polymer Sci., 1954, 13, № 68, 123—130 (англ.)

Методом, примененным (Paneth F., Hofeditz W., Ber., 1929, 62, 1335) при изучении свободно-радикальных газовых р-ций, определена средняя продолжительность жизни свободных радикалов при полимеризации стирола в массе  $\tau \pm 0,088 \pm 0,015$  сек. (т-ра 20°, сенсибилизатор — перекись бензоила).

А. П. 71172. Реакция между муравьиной кислотой и двуокисью азота. Поллард, Холбрук (Reaction between formic acid and nitrogen dioxide. Pollard F. H., Holbrook K. A.), Nature, 1956, 177, № 4513, 799—800 (англ.)

Кинетика р-ции  $HCOOH$  с  $NO_2$  изучалась в статич. условиях при 220° и давл. 0—200 мм рт. ст. по изменению давления и по расходу  $NO_2$ , определявшемуся спектрофотометрически. Р-ция описывается брутто-уравнением  $HCOOH + NO_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + NO$ . Добавки  $NO$  ускоряют р-цию, тогда как остальные конечные продукты р-ции на скорость не влияют. Скорость р-ции  $d(\Delta P)/dt = -d(NO_2)/dt = k_1(HCOOH)(NO_2) \times \{1 + k_2(NO)/k_1\}$  (при 220°  $k_1 = 3,78 \cdot 10^{-1}$  л/моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>;  $k_2 = 3,56 \cdot 10^2$  л<sup>2</sup>/моль<sup>-2</sup> сек<sup>-1</sup>). Р-ция гетерогенна. Сопоставляя полученные результаты с данными для других соединений типа  $R'R''CO$  (Bollard F. H., Wyatt R. M. H., Trans Faraday Soc., 1949, 45; 760; РЖХим, 1955, 13603), авторы приходят к выводу, что наличие в молекуле легко отрываемого атома Н (альдегиды) облегчает р-цию с  $NO_2$ . Ускоряющее действие  $NO$  авторы объясняют гетерог. р-цией с образованием  $N_2O_3$ .

З. М. 71173. Об автоокислении нитрита в нитрат. (Краткое сообщение). Абель (Über die Autoxydation von Nitrit zu Nitrat. (Kurze Mitteilung). A bel E.), Monatsh. Chem., 1955, 86, № 6, 1034—1036 (нем.)

Предложен механизм р-ции окисления нитрита в нитрат кислородом; эта р-ция является, по мнению автора, первой стадией р-ции автоокисления  $HBr$  в присутствии  $NO_2$  как катализатора (см. РЖХим, 1956, 64500).

А. Р. 71174. Внутримолекулярный изотопный эффект при пиролизе 1-<sup>14</sup>С пропана. Фрей, Данби, Хиншельуд (The intramolecular isotope effect in the pyrolysis

of 1-<sup>14</sup>C propane. Frey H. M., Danby C. J., Hinchelwood Cyril), Proc., Roy. Soc., 1956, A234, № 1198, 301—305 (англ.)

Из активного  $CaCO_3$  синтезирован 1-<sup>14</sup>С-пропан (I) с 50%-ным выходом. При пиролизе I при т-рах 550—603° в присутствии и в отсутствие  $NO$  получен метан с практически постоянной уд. активностью, сравнение которой с уд. активностью исходного I приводит к заключению, что связь  $C^{12}$ — $C^{12}$  рвется на 8% чаще, чем связь  $C^{12}$ — $C^{14}$ . Отсутствие влияния ингибитора указывает на независимость эффекта от степени гидрогенизации углеродного скелета I.

Б. К. 71175. Влияние строения галоидопроизводных углеводородов на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. Нейман М. Б., Миллер В. Б., Шаповалов Ю. М. Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1955, 722—738

Систематическое изложение ранее полученных авторами данных (Нейман М. Б. и др., Докл. АН СССР, 1950, 73, 419; 71, 327; 1951, 77, 423; 1952, 85, 1289; РЖХим, 1954, 28567, 37424) по влиянию структуры галоидалкилов на скорость изотопного обмена с ионами галоидов в спирт. р-рах. Кроме того, приведены результаты опытов по изотопному обмену алкилидидов с атомами иода в циклогексановом р-ре. Изменения структуры галоидалкила, замедляющие изотопный обмен с ионами, ускоряют р-цию изотопного обмена с атомами иода.

М. Н. 71176. Исследование влияния структуры молекул на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена.

III. Влияние накопления атомов галоида у атома углерода на скорость ионного изотопного обмена галоидопроизводных метана. Нейман М. Б., Миллер В. Б., Шаповалов Ю. М., Журн. физ. химии, 1955, 29, № 6, 1042—1049

Исследована скорость р-ций изотопного обмена:  $CH_3Br + Br^+$ ;  $CH_2Br_2 + Br^+$ ;  $CHBr_3 + Br^+$ ;  $CBR_4 + Br^+$ ;  $CH_3I + I^+$ ;  $CH_2I_2 + I^+$  и  $CHI_3 + I^+$ . Все р-ции проводились в р-рах  $C_2H_5OH$ , содержащего 10%  $H_2O$  при 100—152°. В случае  $CBR_4$  обмен идет как р-ция первого порядка. Во всех остальных случаях обнаружены р-ции второго порядка. Энергии активации (ккал/моль) и прелогсконент (л/моль сек) равны соответственно для  $CH_3Br$  17,0 и  $10^9$ ,  $CH_2Br_2$  26,6 и  $1,3 \cdot 10^{11}$ ,  $CHBr_3$  28,0 и  $7 \cdot 10^{11}$ ,  $CH_2I_2$  15,4 и  $10^9$ ,  $CHI_3$  21,7 и  $10^{10}$ ,  $CBR_4$  22,3 и  $10^{10}$ . Для  $CBR_4$  константа скорости р-ции первого порядка равна  $1,3 \cdot 10^7 \cdot \exp(-20300/RT)$  сек<sup>-1</sup>. Часть II см. РЖХим, 1956, 61060.

М. Н. 71177. Об анионном катализе автоокисления. Абель (Zur Anionkatalyse der Autoxydation. A bel E.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 1, 113—119 (нем.)

Автор предполагает, что автоокисление может катализироваться анионом А, который присоединяется к молекуле  $O_2$  и передает ей свой электрон:  $O_2 + A^- \rightarrow O_2A^-$ ;  $O_2A^- + X \rightarrow 2O^- + X + A$ ;  $A + X \rightarrow X^+ + A^-$ , где X — окисляемое в-во. С точки зрения этого предположения обсуждаются литературные данные по автоокислению с помощью ряда одновалентных анионов ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $HS^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $HS_2O_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ).

А. Р. 71178. Кинетика окисления урана (4+) железом (3+) в водных растворах хлорной кислоты. Бетс (Kinetics of the oxidation of uranium (4+) by iron (3+) in aqueous solutions of perchloric acid. Betts R. H.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 12, 1780—1791 (англ.)

Кинетика окисления урана (4+) железом (3+) в водн. р-рах хлорной к-ты изучалась при 3,1—24,8°, ионной силер-ра 1,02, конц-иях  $H^+$  0,1—1,0 М и начальных конц-иях реагентов  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  М. Скорость образования  $Fe(2+)$  определялась спектрофотометрированием комплекса с о-фенантролином. Р-ция следует первому порядку отно-



сительно обоих компонентов. Скорость  $r$ -ции зависит от конц-ии ионов  $H^+$  в степени — 1,81 и несколько увеличивается с ростом ионной силы  $r$ -ра в области 0,4—1,02. Автор предполагает, что  $r$ -ция идет в 2 стадии через образование промежуточного  $U(5+)$  и что медленная ступень включает перенос электрона между гидролизированными ионами, причем ионы  $Fe(OH)_2^+$  и  $U(OH)_2^{2+}$  значительно преобладают над ионами  $FeOH^{2+}$  и  $UOH^{3+}$ . А. Р.

71179. Окисление муравьиной кислоты и формиата бромом и бромоватистой кислотой. Биноуи, Перлмуттер-Хайман (The oxidation of formic acid and formate by bromine and by hypobromous acid. Binoun L., Perlmutter-Hayman B.). Bull. Res. Council Israel, 1955, A5, № 1, 52—55 (англ.)

Иодометрич. определением конц-ии  $Br_2$  по ходу  $r$ -ции обнаружено, что окисление формиата бромной водой в ацетатно- или монохлорацетатнобуферных  $r$ -рах при  $t$ -рах 0 и 25° следует ур-нию:  $-dx/dt = k[Br_2][x]$ , где  $x$  — текущая конц-ия формиата. Однако при  $pH > 2.2$  бимолекулярная константа скорости  $k$  уменьшается по мере протекания  $r$ -ции. Наблюдавшаяся зависимость скорости окисления от  $pH$   $r$ -ра согласуется с предположением, что взаимодействие  $Br_2$  с ионом  $HCOO^-$  является лимитирующей стадией  $r$ -ции. Кинетика окисления формиата гипобромистой  $k$ -той изучалась в присутствии  $AgNO_3$ , добавляемого для удаления образующегося в ходе  $r$ -ции  $Br_2$ , причем результаты экстрагировались к значениям  $[Ag^+] = 0$ . Обнаружено, что при одинаковых условиях окисление в  $r$ -рах гипобромистой  $k$ -ты протекает в  $\sim 100$  раз медленнее, чем в бромной воде. Г. К.

71180. Окисление водных растворов сульфита при аэрации. Когановский А. М., Таран П. Н., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 4, 472—479

$r$ -ция окисления сульфита кислородом при  $pH$  5—8 протекает как  $r$ -ция 2-го порядка. При понижении  $pH$  до 4 или повышении  $pH$  до 9 кинетика выражается ур-нием 1-го порядка. В присутствии пирилизата (I) окисление сульфита значительно ускоряется. Максимум скорости смещается из нейтр. области ( $pH$  7—7,9) в кислую ( $pH$  4), причем эффект, вызываемый катализом, действием I, намного больше эффекта окисления, наблюдающегося в присутствии ионов  $Mn^{2+}$ . В присутствии ряда в-в, характерных для производственных сточных вод (анилиноокрасочной пром-сти (сульфита, тиосульфата, тетратината Na, фенола, анилина и  $\beta$ -нафталинсульфокислого Na) окисление сульфита замедляется, наибольшее действие оказывают тетрат-ионат и  $\beta$ -нафталинсульфокислый Na. Действие добавок при этом не приводит к изменению порядка  $r$ -ции. В присутствии I тормозящее действие всех исследованных в-в на окисление сульфита воздухом не наблюдается. Постепенное отравление I связывается с окислением тиосульфата и образованием  $MnSnO_6$ , который покрывает активную поверхность I, однако активность I полностью восстанавливается и даже повышается после промывки его 5%-ным  $r$ -ром  $H_2SO_4$ . В. П.

71181. Кинетика окисления глюкозы, галактозы и фруктозы двухвалентной медью в присутствии тартрата. Сингх, Кришна, Гхош (Kinetics of oxidation of glucose, galactose and fructose by bivalent copper in presence of tartarate. Singh Mathura P., Krishna Bal, Ghosh Satyeshwar), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, 205, № 5, 285—293 (англ.)

Константы скорости (1-го порядка)  $r$ -ций окисления декстрозы (I), фруктозы (II) и галактозы (III)  $r$ -ром Феллинга в присутствии 0,98 M NaOH при 40° равны I  $114,80 \cdot 10^{-4}$ , II  $266,60 \cdot 10^{-4}$ , III  $37,57 \cdot 10^{-4}$  (мин. $^{-1}$ ).  $r$ -ция имеет нулевой порядок относительно комплексного иона меди. Избыток тартрата не влияет на скорость  $r$ -ции. Авторы считают, что определяющей скоростью стадией является внутримолекулярная перегруппировка сахаров, катализируемая OH и приводящая к образованию промежуточных в-в типа ненасыщ. 1,2-диолов. Л. О.

71182. Кинетические данные по распаду перекиси водорода в щелочной среде. Эрдэн, Инцеди (Adatok a hidrog peroxid lúgos közegben történi bomlásának kinetikájához. Erdélyi László, Inczedy János), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, 5, № 4, 513—531 (венг.)

Исследована скорость распада  $H_2O_2(V)$  в зависимости от  $pH$  (в буферных  $r$ -рах),  $t$ -ры, величины стеклянной поверхности сосуда (S). Постулированный механизм включает распад переходного иона  $H_2O_2OOH$  на стенке сосуда. При постоянных  $t$ -ре и S независимо от сорта стекла V проходит через максимум при  $pH = -\lg K = 12$  ( $K$  — константа диссоциации  $H_2O_2$ ). При этом  $pH$   $r$ -ция подчиняется 2-му порядку, при других же  $pH$  — дробному порядку. Энергия активации 20 000 кал/моль, определенная при  $pH$  12, не зависит от S. Предэкспонент в ур-нии Аррениуса является функцией S. V пропорциональна S при  $pH < 12$  и  $V/S$  при  $pH > 12$ . При всех величинах  $pH$  V, экстраполированная к нулевой S, равна нулю, что указывает на интенсивный распад переходного иона на стенке сосуда. Отмечено наличие индукционного периода в этой  $r$ -ции. См. также РЖХим, 1956, 16330. Chem. Abstrs, 1956, 50, № 6, 3855. Ludwig Luft.

71183. Разложение перекиси водорода солями церия (4+). Часть II. Действие перхлората церия (4+). Ардон, Стейн (The decomposition of hydrogen peroxide by ceric salts. Part II. The action of ceric perchlorate. Ardon Michael, Stein Gabriel), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 104—106 (англ.)

Ранее (Часть I, РЖХим, 1954, 32131) было установлено, что  $r$ -ция между очень чистым сульфатом церия (4+) и  $H_2O_2$  происходит очень быстро, но не носит целной характер. Для исследования  $r$ -ции в перхлоратных и нитратных  $r$ -рах применялись два метода приготовления  $r$ -ра Ce (4+): А) гидрат окиси церия осаждался из  $r$ -ра аммонийцерийнитрата аммиаком, промывался до исчезновения ионов аммония и нитрата, после чего растворялся в 2 н.  $HClO_4$  или  $HNO_3$  на водяной бане; В) после операции метода А  $r$ -р Ce (4+) восстанавливался  $H_2O_2$ , полученный  $r$ -р Ce (3+) подвергался электролитич. окислению.  $r$ -ры, приготовленные по методу А, содержат часть Ce (4+) в форме коллоидального полимера. Такие  $r$ -ры образуют с  $H_2O_2$  комплекс оранжевого цвета, который разлагается очень медленно. Коллоидальный полимер остается стабильным даже в 2 н.  $HClO_4$  или  $HNO_3$  и сильно изменяет хим. свойства этих  $r$ -ров. И. В.

71184. Окисление органических сульфидов. Часть III. Обзор автоокисляемости моносульфидов. Бейтман, Каннин (Oxidation of organic sulphides. Part III. A survey of the autoxidizability of monosulphides. Baitman L., Cunnien J. I.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1596—1603 (англ.)

Исследовалась реакционная способность органич. моносульфидов по отношению к кислороду при 45—75°. Окислению подвергались насыщ. и ненасыщ. алифатич. и циклич. сульфиды. Анализировались образующиеся сульфоксиды и перекиси. Скорость  $r$ -ции во всех случаях измерялась по поглощению кислорода.  $r$ -ция идет быстрее и до более высокого предела в кварцевых сосудах, чем в стеклянных; стеклянная наливка снижает потолок  $r$ -ции. В зависимости от заместителей алкил- и диалкил-аллильные и циклич. сульфиды окисляются с различной скоростью. С наибольшей скоростью окисляются ненасыщ. циклич. сульфиды. Соли металлов переменной валентности (Fe, Co, Cu) и органич.  $k$ -т, а также динитрил,  $\alpha, \alpha'$ -азонзомасляной  $k$ -ты (I) резко увеличивают скорость окисления; перекись бензола уменьшает ее. Добавка 1% I в момент, когда  $r$ -ция остановилась, приводит к возобновлению  $r$ -ции. Освещение ртутной лампой увеличивает скорость окисления. Обычные ингибиторы ( $\alpha$ -нафтол, фенил- $\beta$ -нафтил амин, хиноль и др.) тормозят  $r$ -цию. Авторы предполагают

что р-ция окисления сульфидов идет по цепному механизму. Изучено образование сульфоксидов в зависимости от окисляющегося сульфида, т-ры и времени окисления. Част. II см. РЖХим, 1956, 61065. Н. К.

**71185. Изучение кинетики окисления меркаптанов, катализированного гидрохиноном и его гомологами. Мегерян (A kinetic study of the oxidation of mercaptans catalyzed by hydroquinone and its homologs. Meghrian G. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5019—5022 (англ.)**

Кинетика окисления гексилмеркаптана при постоянном давлении  $O_2$  изучалась в смеси ацетона, метанола и воды при 30,2° в присутствии NaOH и различных гидрохинонов как катализаторов. Кривые скорости поглощения  $O_2$  имеют S-образный вид. В отсутствие NaOH р-ция не происходит при любой конц-ии катализатора. Повышение конц-ии NaOH или гидрохинона (I) уменьшает продолжительность медленной начальной стадии р-ции и увеличивает максимальную скорость пропорционально первой степени конц-ии NaOH или I. Существуют предельные конц-ии NaOH и катализатора, ниже которых р-ция не идет. Сравнительная каталитич. активность составляет: I 1,0, толугидрохинон 0,48, п-скилохинон 0,15, дурихинон 0,025, т. е. введение метильных групп в кольцо I уменьшает активность катализатора. В отсутствие меркаптанов катализатор под действием NaOH и  $O_2$  деградирует в неактивное в-во; этот процесс доминирует в конце р-ции окисления меркаптанов. При стационарных условиях р-ция идет по псевдонулевому порядку. Восстановительно-окислительная р-ция предшествует замещению меркаптур групп в кольцо катализатора. Предложен механизм р-ции с участием одновалентного иона I и семихинона, удовлетворяющий опытным данным. А. Р.

**71186. Действие воды и глицерина на разложение щавелевой кислоты. Кларк (The effect of water and glycerol on the decarboxylation of oxalic acid. Clark Louis Watts), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6191—6192 (англ.)**

Применяя ранее описанную методику (РЖХим, 1956, 53954), автор изучил кинетику разложения  $(COOH)_2$  с добавками  $H_2O$  (2—6 молей  $H_2O$  на 1 моль  $(COOH)_2$ ) и глицерина (I) (100 мл I на 0,1607 г  $(COOH)_2$ ). Добавление  $H_2O$  замедляет разложение. Разложение р-ра  $(COOH)_2$  в I идет по закону первого порядка. При 125° энтальпия (ккал/моль) и энтропия активации (энтр. ед.) для разложения расплавленного дигидрата равны 39,4 и 26,8, для разложения  $(COOH)_2$  в I 26,4 и 42,5. В. А.

**71187. Влияние растворителя на скорость реакции. Х. Сольволиз алкилгалогенидов в смесях ацетон-вода. Томмилла, Тииликайнен, Войпио (The influence of the solvent on reaction velocity. X. Solvolysis of alkyl halides in acetone-water mixtures. Tommila Eero, Tiilikainen Matti, Voipio Aarno), Suom. Akad. Toimit. 1955, Sar. A II, № 65, 26 (англ.)**

Кинетика р-ции сольволиза этилбромиды (I), трет-бутилхлорида (II) и трет-бутилбромиды (III) исследовалась в смесях ацетон-вода в области 0—95 вес. % ацетона при разных т-рах титрованием и методом электропроводности. При увеличении кол-ва воды в р-рителе скорость р-ции возрастает для I в несколько десятков раз, для II и III во много тысяч раз. Р-ция идет по первому порядку относительно I, II и III, а относительно воды — по порядку 2,3 для I, 6,7 для II, 5,7 для III; при содержании > 70% ацетона порядок р-ции по воде приближается к 2. Кривые зависимости E и lg A (E — энергия активации, A — предэкспонент) от состава р-рителя имеют два минимума и один максимум; эти зависимости обсуждаются с точки зрения сольватации исходных молекул и переходного комплекса, а также внутренней структуры р-рителя. Зависимость E от т-ры при большом кол-ве воды в р-рителе согласуется

с гипотезой о «замерзании» 6—7 молекул воды при сольватации одного переходного комплекса в р-ции II и III. Найдена линейная зависимость между E и lg A. Для I в смесях, содержащих > 45% ацетона, найдена линейная зависимость lg k от  $(D-1)/(2D+1)$  (k — константа скорости р-ции, D — диэлектрич. постоянная р-рителя); для II и III k линейно зависит от D. В изодизэлектрич. р-рах для II и III E слабо, а A сильно растет с увеличением D; для I E слабо уменьшается, а A слабо растет с увеличением D. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 28508. А. Р.

**71188. Сольволиз 1-хлорпропанола-2. Грегор, Риггс, Стимсон (The solvolysis of 1-chloropropan-2-ol. Gregor I. K., Riggs N. V., Stimson V. R.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 76—77 (англ.)**

Изучена кинетика сольволиза 1-хлорпропанола-2 (I) и этиленхлоргидрина (II) в спирт. р-рах различного состава. В воде I дает к-ту, ацетон и пропандиол-1,2 по первому порядку относительно каждого продукта с почти равными константами скорости. Энергия активации определена для I в 29,6, для II 26,5 ккал/моль, lg A равен 12,1 и 10,2 соответственно (A — предэкспонент). Скорость потребления I уменьшается при увеличении кол-ва этанола в р-рителе в большей степени, чем при сольволизе II и 1-хлор-2 метилпропанола-2 (III) (РЖХим, 1956, 42668). На основании сравнения скоростей сольволиза I, II и III авторы заключают, что последовательное введение метильных групп в β-положение II не изменяет кинетич. параметров р-ции. А. Р.

**71189. О гидролизе  $Fe_2(SO_4)_3$  в растворе. Адзума, Каматаи (過水處理溶液中の鉄の加水分解について. 吾妻潔, 龍谷博), 日本工業會誌, Нихон корё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1955, 71, № 805, 351—356 (япон.; рез. англ.)**

Скорость гидролиза  $Fe_2(SO_4)_3$  в основном, определяется степенью пересыщения р-ра и уменьшается при добавлении  $ZnSO_4$ . Равновесная конц-ия  $Fe^{3+}$  при постоянном pH падает с повышением т-ры (0—80°) и увеличивается с повышением конц-ии  $SO_4^{2-}$ . Исследованы полученные при гидролизе осадки. Р. М.

**71190. Изучение кинетики гидролиза триметафосфатов. Хили, Килпатрик (A kinetic study of the hydrolysis of trimetaphosphates. Healy Robert M., Kilpatrick Mary L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 20, 5258—5264 (англ.)**

Кинетика гидролиза триметафосфата натрия  $Na_3P_3O_9$  изучалась при 50—70° в кислых и щел. р-рах с помощью  $P^{32}$ . Конц-ии  $Na_3P_3O_9$  были малы, так что изменениями в реакционной среде по ходу р-ции можно пренебречь. Продукты гидролиза осаждались  $BaCl_2$  при pH 10. Соосаждение  $Na_3P_3O_9$ , значительно, но не влияет на величину константы скорости первого порядка k. Осаждение по Джонсу (Jones L. T., Industr. and Engng Chem., 1942, 14, 563) при pH 9 не приводит к полному осаждению продуктов гидролиза, а соосаждение  $Na_3P_3O_9$  не является пренебрежимо малым. В сильно-кислых р-рах скорость р-ции примерно одинакова в р-рах перхлоратов и хлоридов.  $k_H = k/(H^+)$  растет с ростом  $(H^+)$  при постоянной ионной силе р-ра μ. В присутствии  $Na^+$  гидролиз идет медленнее, чем в присутствии  $(n-C_3H_7)_4Na^+$ . В сильных щелочах при постоянной μ  $Cl^-$  и  $OH^-$  одинаково влияют на  $k_{OH} = k/(OH^-)$ ; с уменьшением μ  $k_{OH}$  уменьшается. Замещение  $Na^+$  на  $(n-C_3H_7)_4Na^+$  уменьшает  $k_{OH}$ . Некатализированная  $H^+$  или  $OH^-$  р-ция составляет  $\leq 2\%$  всей р-ции. В отсутствие солей эффективная энергия активации (ккал/моль) и предэкспонент (л/моль мин) составляют в р-рах HCl 22,8—24,0 и 15,8—16,5, в р-рах NaOH 15,5—17,5 и 11,4—13,0 соответственно. Авторы считают, что, кроме сильной трехосновной к-ты  $H_3P_3O_9$ ,

следует принимать во внимание р-ции других форм триметафосфата:  $\text{HP}_3\text{O}_3^{2-}$  и, вероятно,  $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_9^-$  и т. д. В щел. р-рах реакционная способность увеличивается с ростом положительного заряда реагирующего иона. А. Р. 71191. О гидролизе и алкоголизе  $\alpha$ -хлорированных эфиров. Бёме, Дёррис (Zur Hydrolyse und Alkoholyse  $\alpha$ -chlorierter Äther. Böhme Horst, Dörris Alexander), Chem. Ber., 1956, 89, № 3, 719—722 (нем.).

Скорости сольволиза  $\alpha$ -хлорированных простых эфиров отличаются на несколько порядков в зависимости от строения. Так, найдены следующие величины констант скорости гидролиза первого порядка в 2%-ном водн. р-ре диоксана при 25°: хлорметилфениловый эфир 0,00035, хлорметил-бензиловый эфир 0,015, хлорметил-метилловый эфир 0,038, хлорметил-этиловый эфир 0,14. Аналогичные результаты получены в смеси 5% метанола-диоксана. Автор считает, что в благоприятных условиях можно определить состав смесей  $\alpha$ -хлорированных эфиров определением скоростей их сольволиза. А. Р. 71192. Кинетика щелочного гидролиза эфиров и амидов 1- и 2-нафтоиной кислоты. Фицджералд, Пакер, Вон, Вильсон (The kinetics of the alkaline hydrolysis of esters and amides of 1- and 2-naphthoic acid. Fitzgerald P., Packer J., Vaughan J., Wilson A. F.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 170—173 (англ.).

Кинетика щел. гидролиза метиловых и этиловых эфиров 1- и 2-нафтоиной к-ты в 85%-ном водн. р-ре соответствующего спирта при 30—60° следует второму порядку. Определены энергии активации и предэкспоненты р-ций. Порядок реакционной способности для метиловых эфиров обратный найденному ранее (Bergmann, Hirshberg, J. Chem. Soc., 1936, 331) с 100%-ным метанолом. Изучался также гидролиз амидов этих к-т в 20%-ном водн. р-ре диоксана при 70—80°. А. Р. 71193. Гидролиз некоторых ароматических хлорангидридов. Бантон, Льюис (The hydrolysis of some aromatic acid chlorides. Bunton C. A., Lewis T. A.), Chemistry and Industry, 1956, № 11, 180 (англ.).

Определены константы скорости гидролиза замещ. бензоилхлоридов в 66,7—95%-ном диоксане при 25° (заместители  $\text{p-CH}_3$ , 2,6-ди- $\text{OCH}_3$ , 2,4,6-три- $\text{OCH}_3$  и 2,4,6-три- $\text{CH}_3$  (II)). Для I энергия активации равна 16,7 ккал/моль (7,8—25°) в 95%-ном диоксане. Ионы  $\text{OH}^-$  значительно ускоряют гидролиз I. Авторы приходят к выводу, что эти р-ции идут не по механизму  $\text{S}_\text{N}$ , а в две стадии, в которых реагент присоединяется к карбонильному углеродному атому, давая промежуточное в-во, распадающееся с освобождением иона галоида. Стерич. препятствия, создаваемые группами  $\text{o-CH}_3$  или  $\text{o-OCH}_3$  (уменьшение копланарности бензольного кольца и карбонильной группы), зависят от природы и размера атакующих ионов или групп; это обстоятельство объясняет, почему обмен хлором  $\text{LiCl}^{\text{H}_2\text{O}}$  с I в сухом ацетоне идет медленнее, чем с бензоилхлоридом, в то время как для скорости гидролиза наблюдается обратная зависимость. А. Р. 71194. Кинетика гидролиза изомальтотриозы и изомальтотринита. Джонс, Димлер, Рист (Kinetics of hydrolysis of isomaltotriose and isomaltotritol. Jones R. W., Dimler R. J., Rist C. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 6, 1569—1663 (англ.).

Для выяснения зависимости между скоростью гидролиза гликозидных связей и их положением в молекуле полисахарида изучена кинетика кислотного гидролиза изомальтотриозы и изомальтотриозы, а также спиртов, полученных их восстановлением, как первых членов гомологич. ряда олиго- и полисахаридов с  $\alpha$ -1,6'-гликозидными связями. Р-ция велась в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 80° и pH 1,0. Продукты гидролиза определялись методом бумажной хроматографии в р-рителях бутанолпиридин-вода и фенол-

вода. Получены следующие значения суммарных констант скоростей гидролиза  $\text{k} \cdot 10^3$  (час $^{-1}$ ): изомальтотриоза 12,3; изомальтотриоза (I) 9,2; изомальтотринит (II) 7,8; декстран В-512 3,9. В II гликозидная связь, наиболее удаленная от сорбитового конца, гидролизруется вдвое быстрее другой связи. На основании кинетич. данных и некоторых соображений о влиянии восстановления на свойства I авторы принимают, что связь у восстановленного конца I гидролизруется в 1,7 раза медленнее, чем связь у противоположного конца. А. Р. 71195. Кинетика осахаривания ксилана. Кобаяси, Ватанабэ (Kinetics of xylan saccharification. Tatsukichi Kobayashi, Kuyoharu Watanabe). Nihon no gai kagaku zasshi, J. Agric. Chem. Soc., Japan, 1953, 27, № 6, 314—317 (япон.; рез. англ.).

Определялась скорость гидролиза ксилана (I) (получен из кукурузных почеркышек; по данным бумажной хроматографии, не содержит арабинозу и дает при восстановлении максим. выход ксилозы 96%) под действием 1—4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 80—110° и 64%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 0—15°. Получена линейная зависимость  $\lg$  непрореагировавшей части I (в %), способной превратиться в сахар, от времени. Прямая не проходит через начало координат благодаря наличию твердых полисахаридов, не способных восстанавливаться на ранних стадиях гидролиза. Вычислены константы скорости 1-го порядка гидролиза I ( $k_1$ ) и распада ксилозы ( $k_2$ ). Отношение  $k_1 : k_2$  при 100° равны для 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  53,9; 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  68,8; 4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  103,0%; при 0° и 64%  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $k_1 : k_2 = 9530$ . Вычислен максим. возможный выход сахара и соответствующее ему время гидролиза. Величины конц-ии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в %), т-ры,  $k_1$  (мин. $^{-1}$ ),  $k_2$  (мин. $^{-1}$ ), максим. выход сахара и время (мин.) соответственно равны: 1,110°, 0,0215, 0,000165, 96,3, 200; 2, 110°, 0,0667, 0,00034, 97,4, 79,8; 4, 120°, 0,58, 0,0019, 98,2, 9,9; 4, 100°, 0,0281, 0,000273, 95,6, 166,5; 8, 100°, 0,073, 0,00058, 96,2, 65,8.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 22, 16479. Sinitirō Kawamura. 71196. О декарбоксилировании галактуроновой кислоты в присутствии ионов тяжелых металлов. Цвейфель Дёйель (Über die Decarboxylierung von Galakturonsäure mit Schwermetallionen. Zweifel G., Deuel H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 3, 662—667 (нем.; рез. англ.).

При 96° в слабокислых водн. р-рах в присутствии ионов тяжелых металлов d-галактуроновая к-та (I) частично декарбоксилируется. По каталитич. активности (КА) ионы располагаются в следующем порядке:  $\text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Pb}^{2+}$ . В продуктах р-ции обнаружена арабиноза и не обнаружен фурфурол. В р-ре пиридина декарбоксилирование (Д) протекает быстрее и полнее, чем в воде. КА ионов в случае пиридина возрастает по ряду  $\text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ . В пиридиновых р-рах при 100° в присутствии  $\text{Ni}^{2+}$  метиловый эфир галактуроновой к-ты, а также глукурон и дигалактуроновая к-та подвергаются быстрому Д, в то время как для  $\alpha$ -метилгалактуронозида, полигалактуроновой и сахарной к-т и  $\gamma$ -лактона галактуроновой к-ты в тех же условиях Д не наблюдается. Предложен механизм Д, включающий образование координационной связи между ионом металла и атомом О гидроксильной группы при концевом углеродном атоме молекулы I, не связанном с группой —COOH. Г. К. 71197. Органические катализаторы. Сообщение XXXVI. Внутрикислотный катализ. I. Микс, Титтельбах-Хельмрих, Лангенбек (Organische Katalysatoren, XXXVI. Mittelteil.; Chelatkatalysen I. Mix Hermann, Tittelbach-Helmrich Werner, Langenbeck Wolfgang), Chem. Ber., 1956, 89, № 1, 69—72 (нем.).

Изучалось влияние аргинина (I) и гистидина (II) на каталитическую активность  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . I сильно, а II слабо активирует  $\text{Cu}^{2+}$ . I и II уменьшают в разной



мере активность  $\text{Co}^{3+}$  и не влияют на активность  $\text{Fe}^{3+}$ . Сообщение XXXV см. РЖХим, 1956, 58061. Т. А.

71198. Кинетика и механизм галоидного замещения в ароматических соединениях. Часть II. Парциальные факторы скорости бромирования толуола при помощи  $\text{HBrO}$ , катализируемого кислотами. Мар, Харви (The kinetics and mechanisms of aromatic halogen substitution. Part II. Partial rate factors for the acid-catalysed bromination of toluene by hypobromous acid. Marge P. B. D. de la, Harvey J. T.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 36—40 (англ.)

Толуол бромирован при помощи  $\text{HBrO}$  в смеси диоксиана и  $\text{H}_2\text{O}$  (1:1) с катализатором  $\text{HClO}_2$  при 25°. Расход  $\text{HBrO}$  определялся иодометрич. титрованием. Р-ция имеет первый порядок относительно конц-ии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{HBrO}$ , ионов  $\text{H}^+$ . Методом изотопного разбавления (с применением *o*-, *m*-, *p*-бромтолуолов, меченных  $\text{Br}^{80}$ ) определен состав полученных изомеров *o*:*m*:*p* = 70,3:2,3:27,4 и вычислены парциальные факторы скорости бромирования  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  относительно бензола: *o* = 76, *m* = 2,5, *p* = 59. Часть I см. РЖХим, 1956, 35366. Р. М.

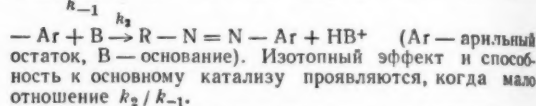
71199. Обмен кислородом между спиртами и водой. Часть II. Кислотно-катализованные реакции между *n*-бутиловым спиртом и неопентильным спиртом. Достровский, Клейн (The exchange of oxygen between alcohols and water. Part II. The acid-catalysed reactions of *n*-butyl alcohol and neopentyl alcohol. Достровский И., Клейн Ф. С.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4401—4406 (англ.)

Кинетика кислотно-катализованных р-ций обмена кислорода и распада *n*-бутилового (I) и неопентилового спирта (II) в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  изучалась в водн. р-рах при 125°. В опытах по обмену  $\text{O}_2$  реакционная среда обогащалась  $\text{O}^{18}$  и наблюдалось увеличение кол-ва  $\text{O}^{18}$  в непрореагировавшем спирте в зависимости от времени. Р-ция обмена в I идет в 3 раза быстрее, чем его распад, в то время как для II обмен в 37 раз медленнее распада. При распаде I образуются втор-бутиловый спирт, ди-*n*-бутиловый эфир и смесь 1-бутена и 2-бутена в отношении 1:10, при распаде II — трет-амиловый спирт и смесь пентенов. I распадается в 3 раза медленнее II. Изучена также гидратация 1-бутена, меченного  $\text{C}^{14}$ , в условиях опытов по обмену; кол-во образующегося при этой р-ции I составляет  $\sim 1/1000$  продуктов гидратации, что свидетельствует о необратимости дегидратации I. На основании этих данных авторы предполагают, что р-ция обмена происходит путем бимолекулярного взаимодействия молекулы р-рителя с сопряженной спирту к-той по схеме  $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{RCH}_2\text{OH}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{RCH}_2\text{O}^+\text{H}^+$ . Авторы считают, что этот механизм применим также и для других р-ций первичных спиртов в кислой среде, напр. образование эфиров и галогенирование. По мнению авторов, распад происходит через образование иона карбония в начале р-ции при мономолекулярной ионизации сопряженной спирту к-ты. Часть I см. РЖХим, 1956, 18794. А. Р.

71200. К изучению реакции сочетания. Сообщение 9. Кинетический водородный изотопный эффект и общий основной катализ при реакции азосочетания. Сообщение 10. Зависимость кинетического изотопного эффекта азосочетания от концентрации основания и от диазоконцентрации. Сообщение 11. О природе отщепления протона при азосочетании. Цоллингер (Zur Kenntnis der Kupplungsreaktion, 9. Mitteilung. Kinetische Wasserstoffisotopeneffekte und allgemeine Basenkatalyse der Azokupplung, 10. Mitteilung. Abhängigkeit des kinetischen Isotopeneffektes der Azokupplung von Basenkonzentration und Diazokomponente, 11. Mitteilung. Über die Natur der Protonabspaltung bei Azokupplungen. Zolliinger H. Ch.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 6, 1597—1616; 1617—1622; 1623—1631 (нем.)

9. Исследован кинетич. изотопный эффект ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ) для

некатализируемой основаниями р-ции сочетания *o*-мет. оксидиазобензола с 1,4-нафтолсульфоновой к-той, дейтерированной в положении 2, и для способной к сильному ускорению под влиянием добавок пиридина р-ции сочетания *p*-Cl-дiazобензола с 2-нафтол-6,8-дисульфоновой к-той, дейтерированной в положении 1. В первом случае  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  равно 0,97, во втором случае 6,55. Анализ полученных данных приводит авторов к выводу, что обе р-ции имеют общий механизм:  $\text{Ar}-\text{N}_2^+ +$



Изотопный эффект и способность к основному катализу проявляются, когда мало отношение  $k_2/k_{-1}$ . 10. Получены следующие значения для кинетич. изотопного эффекта ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ) при р-ции сочетания 2-нафтол-6,8-дисульфоновой к-ты, дейтерированной в положении 2, с *p*-Cl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$  6,55; *m*-Cl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$  5,48; *p*-NO<sub>2</sub>- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$  4,78. В присутствии пиридина скорость сочетания значительно возрастает, а  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  уменьшается (при конц-ии пиридина 0,905 M  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3,62$ ). Полученные данные подтверждают механизм электрофильного замещения, приводящий к ур-нию:  $d[\text{RN}_2\text{Ar}]/dt = [\text{ArN}_2^+][\text{RH}]\{ (k_1k_2[\text{B}]/k_{-1})(1 + k_2[\text{B}]/k_{-1}) \}$ .

11. По ускоряющему влиянию на скорость р-ции сочетания *p*-Cl-дiazобензола с 2-нафтал-6,8-сульфоновой к-той. Различные пиридины располагаются в ряд:  $\gamma$ -пиколлин >  $\beta$ -пиколлин > пиридин >  $\alpha$ -пиколлин (I) > 2,6-лутидин (II). Автор отмечает, что  $\lg k_2/k_{-1}$  линейно возрастает с  $pK$  (основностью) пиридинов. Заниженное каталитич. действие  $\alpha$ -пиколлина и 2,6-лутидина автор приписывает стерич. влиянию групп  $\text{CH}_3$  на р-цию отрыва протона, которая протекает в одну ступень. Часть 8 см. РЖХим, 1955, 51513. Р. М.

71201. Кинетика восстановления некоторых азосоединений. Лардж, Хиншелвуд (The kinetics of the reduction of some azo-compounds. Large N. R., Hinshelwood Cyril J., J. Chem. Soc. (London), 1956, March, 620—627 (англ.))

Кинетика восстановления некоторых азосоединений  $\text{TiCl}_3$  в присутствии  $\text{HCl}$  изучалась спектрофотометрич. определением непрореагировавшего азосоединения по холу р-ции. Восстановление 4-оксиназобензола (I), 2,2',4-триоксиназобензола (II) при высоких конц-иях  $\text{HCl}$  и 4-амино-, 2',4'-диоксиназобензола (III) идет, как бимолекулярная р-ция; при малых конц-иях  $\text{HCl}$  в случае II приходится учитывать идущее с соизмеримой скоростью восстановление гидразосоединения. В случае 2,4-диаминоазобензола (IV), 2-аминоазобензола (V), 2,4,4'-триаминоазобензола (VI) наблюдается автокатализ и бимолекулярные константы скорости  $k_1$  вычислялись исходя из начальных скоростей. В 2,31 н.  $\text{HCl}$   $10^3 k_1$  (в сек<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>) при 25° и энергии активации восстановления (в ккал/моль) соответственно равны: для азобензола 190, 15, 7; для 4-аминоазобензола 375, 12, 7; для I 1453, 12, 3; для II 1310, 14, 1; для IV 16, 13, 2; для III  $10^3 k_1 = 4,7$ ; для V 385, для VI 12, 1. Величины  $k_1$  сложным образом зависят от  $[\text{HCl}]$ , причем наиболее простого вида кривые получаются в координатах  $k_1[\text{HCl}]^2 - [\text{HCl}]$ . Это указывает, по мнению авторов, что активными частицами являются  $\text{TiO}(\text{OH})$  или  $\text{Ti}(\text{OH})_2$  и однократно и дважды протонизованные молекулы азосоединений. Д. К.

71202. Непрерывная этерификация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Исино, Отака, Камата, Цудзи (連続法によるエステル化反応の解析. 石野俊夫, 大竹傳雄, 清田裕, 辻富三郎), 化学工学, Караку кокаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 10, 494—499 (япон.; рез. англ.)

Реакция проводилась в башне с насадкой из колец Рашига ( $5,78 \times 8,10$  мм), в которую снизу поступали пары  $C_2H_5OH$ , сверху — жидкие  $H_2SO_4$  и  $CH_3COOH$ . Анализ реакционной смеси после завершения процесса привел авторов к следующим заключениям: р-ция гомогенна (в жидкой фазе), практически необратима благодаря быстрому удалению эфира, при избытке  $C_2H_5OH$  имеет 1-й порядок относительно  $CH_3COOH$ ; ее константа скорости пропорциональна конц-ии  $H_2SO_4$ . Существует пропорциональность между составом жидк-и и равновесного с нею пара.

Р. М.

**71203. Винилирование. Кинетика и механизм присоединения метанола к фенилацетилену, катализированного метоксидом. Миллер, Шкапенко** (Vinylation: kinetics and mechanism of the methoxide-catalyzed addition of methanol to phenylacetylene. Miller Sidney I., Shkarenko George), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5038—5041 (англ.)

Кинетика модельной р-ции винилирования — присоединение метанола (I) к фенилацетилену (II) в присутствии метоксида натрия (III) — изучалась в метаноле и диоксане при 108—150°. Конц-ия II определялась по ходу р-ции (Hanna J. G., Siggia S., Analit. Chem., 1949, 21, 1469). Р-ция идет по второму порядку — по первому порядку относительно II и III и нулевому порядку относительно I. Для р-ции в метаноле найдено  $\Delta H^* 28,5 \pm 0,7$  ккал/моль,  $\Delta S^* -8 \pm 2$  энтр. ед. при 126°. Авторы предлагают следующий общий механизм р-ции: стадией, определяющей скорость р-ции, является присоединение алкоксид-иона к ацетилену; затем следует быстрая передача протона от спирта к промежуточному карбаниону. На основании этого механизма можно предсказать, что увеличение электрофильности замещенных ацетиленов повышает скорость винилирования. Механизм также согласуется с гипотезой авторов о том, что повышение нуклеофильности в-в, присоединяющихся к ацетилену, увеличивает скорость винилирования.

А. Р.

**71204. Термическая изомеризация левопимариновой кислоты. Лоблик, Болдун, О'Коннор, Лоренс** (Thermal isomerization of levopimaric acid. Loeblich Virginia M., Baldwin Doris E., O'Connor R. T., Lawrence Ray V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6311—6313 (англ.)

Скорость термич. изомеризации (ТИ) левопимариновой к-ты (I) в интервале 150—200° следует ур-нию первого порядка. Превращение I регистрировалось поляриметрически и по изменению УФ-спектров поглощения в области длин волн 220—320 мμ. Продукты ТИ подвергались хроматографич. разделению. Константа скорости при 155° равна  $0,069 \text{ мин}^{-1}$ . В продуктах ТИ обнаружены l-абнетиновая, палюстриновая и неоабнетиновая к-ты. Увеличение содержания палюстриновой к-ты в кислой фракции сосновой живицы от 9—10 до 18—19% после промышленной конверсии ее в скипидар и канифоль, проводимой при 150—160°, относится авторами на счет ТИ I, поскольку в кислой фракции сосновой живицы обычно содержится 23—40% I. ТИ метилового эфира I протекает в ~ 50 раз медленнее, чем I. По мнению авторов, это обусловлено тем, что ионы  $H^+$ , отщепляемые карбоксильной группой I, катализируют ТИ, так что блокирование карбоксильной группы метильным радикалом приводит к резкому снижению скорости ТИ.

Г. К.

**71205. Проблема ароматизации нафеновых углеводородов с шестичленным циклом. Мадьяр** (Hattagú naftén-szénhidrogének aromatiszálásának kérdéséhez. Magyar Miklós), Magyar kém. folyóirat, 1954, 60, № 8, 235—240 (венг.; рез. англ.)

Дан механизм контактной каталитич. дегидрогенизации нафеновых углеводородов с шестичленным циклом, согласующийся с полученными автором эксперим. данными (1-й порядок р-ции, влияние условий р-ции на ее скорость),

а также описано применение этой р-ции для аналитич. целей.

Р. М.

**71206. О воспламенении газов при различных формах энергетического обмена с окружающей средой. Абугов Д. И.**, Докл. АН СССР, 1955, 100, № 2, 291—294

Теория теплового воспламенения газов обобщается применительно к таким условиям, в которых тепловодот от реагирующего газа осуществляется главным образом через превращение тепла в механич. работу расширения, напр. поршневой двигатель.

А. С.

**71208. О роли автотурбулизации в процессе распространения пламени в двигателе. Пешкин М. А.**, Ж. физ. химии, 1956, 30, № 2, 474—475

Теоретический расчет значения средней пульсационной скорости, генерируемой фронтом пламени при его движении за счет расширения продуктов сгорания. Сравнение расчетной величины с известными эксперим. значениями показывает, что автотурбулизация не может иметь существенного значения для процесса турбулентного распространения фронта пламени в условиях двигателя.

М. П.

**71207. Влияние генерированной пламенем турбулентности на теплопередачу от сгоревших газов. Карлович** (Effect of flame-generated turbulence on heat transfer from combustion gases. Karlovitz Bela), Nat. Bur. Standards Circ., 1954, № 523, 119—121 (англ.)

На основании теории автора (J. Chem. Phys., 1951, 19, 541) предполагается, что теплопередача в сгоревшем газе должна увеличиваться в соответствии с повышенной интенсивностью турбулентности, создаваемой в пламени.

А. С.

**71209. Инфракрасные спектры термически возбужденных газов. Турэн** (Infrared spectra of thermally excited gases. Tourin R. H.), Nat. Bur. Standards Circ., 1954, № 523, 87—91 (англ.)

**71210. Температура фтористоводородного пламени. Вильсон, Конуэй, Энгельбрект, Гросс** (Temperature of the hydrogen-fluorine flame. Wilson R. H. Jr., Conway J. B., Engelbrecht A., Grosse A. V.), Nat. Bur. Standards Circ., 1954, № 523, 111—118 (англ.)

Температура диффузионного пламени  $H_2-F_2$  измерялась методом обращения линии Li с применением, в качестве источника света с непрерывным спектром, солнца, в котором эти линии отсутствуют. Максимальная измеренная т-ра при атмосферном давлении  $4300 \pm 150^\circ K$ . Рассчитанные с учетом диссоциации т-ры ( $^\circ K$ ): для 90%  $H_2$  1900°; 66,7% 3550°; 50% 4300°; 33,3% 3800°; 100% 1200. Для 50% ной смеси рассчитанная т-ра ( $^\circ K$ ) растет с давлением: до 4750° при 5 атм, 4900° при 10 атм, 5400° при 100 атм. Описана аппаратура, приспособленная для измерения т-р пламени, в которой получено стабильное пламя при 5 атм.

А. С.

**71211. Исследование условий воспламенения газовых смесей. XXVIII. Кинетика накопления перекисей и альдегидов при окислении гексадиена-2,4. Гербер М. И., Нейман М. Б.**, Ж. физ. химии, 1955, 29, № 3, 533—538

При окислении гексадиена в отличие от окисления предельных углеводородов и олефинов холодное пламя не возникает в области т-р 300—380° при  $\alpha = 0,2-0,4$  и давл. до 500 мм рт. ст. При повышении т-ры или давления наблюдается возникновение горячего пламени. Полярнографич. методом по ходу окисления определялись органич. перекиси и непредельные альдегиды, конц-ия которых возрастает примерно по линейному закону. Таким образом, в случае окисления гексадиена фактор автокатализа  $\phi$  в ф-ле цепной теории  $\phi = \frac{p_0}{p} \exp(\phi f)$  приблизительно равен нулю. Скорость генерирования начальных центров  $p_0$  в случае гексадиена значительно больше, чем в случае окисления предельных углеводородов и олефинов. Полученные результаты можно объяснить, если предположить, что перекиси, образующиеся при окислении, реа-

гируют с диолефинами по р-ции Прилежаева, что эквивалентно повышению вероятности обрыва цепей, причем величина фактора обрыва возрастает приблизительно до значения фактора разветвления. Из серии работ авторов вытекает, что характер окисления углеводородов характеризуется двумя параметрами  $\rho_0$  и  $\varphi$ , значения которых для ряда углеводородов вычислены. Величина  $\rho_0$  возрастает при переходе от предельных углеводородов к диолефинам, а фактор автокатализа возрастает по мере удлинения углеродной цепи и падает при возрастании неопределимости углеводорода. Часть XXVII см. РЖХим, 1954, 39281.

М. Н. 71212. Скорости горения дейтерированных эфиров азотной кислоты. Штейнбергер, Орлик, Шаф (Burning rates of deuterated nitrate esters. Steinberger Rudolph, Orlick Charles A., Schaf Vincent P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 18, 4748—4750 (англ.)

Считая тепловой механизм неизменным к горению жидких эфиров  $\text{HNO}_3$  из-за низкой т-ры на поверхности жидкости (РЖХим, 1955, 45527), авторы исследовали изменение скорости горения при замещении в эфирах Н на D. Введение D понижает скорость пламени в различных эфирах в 1,26—1,7 раза. Авторы приходят к выводу, в пользу радикального механизма распространения пламени, с атаккой молекулы эфира Н-атомом как стадии, определяющей кинетику процесса.

А. С. 71213. Исследование гетерогенных реакций изотопного обмена в соединениях серы радиохимическими методами. Гюбели, Визендэнгер (Radiochemische Methoden zur Untersuchung heterogener isotopischer Austauschreaktionen mit Schwefelverbindungen. Gübeli O., Wiesendanger H. U.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 3, 716—727 (нем.)

В установке, позволяющей непрерывно измерять активность жидкой фазы во время р-ции, изучен изотопный обмен  $\text{S}^{32}$  и  $\text{S}^{34}$  между жидкой и твердой фазами различных неорганич. соединений. В системе  $\text{CdS}^{32}$  (тв.) —  $\text{Na}_2\text{S}^{32}$  (р-р) при 95° за 15 час. обмена не обнаружено. В системе  $\text{SrS}^{32}\text{O}_3$  (тв.) —  $\text{Na}_2\text{S}^{32}\text{O}_3$  (р-р) обмен при 80° близок к 50%, в системе  $\text{BaS}^{32}\text{O}_4$  (тв.) —  $\text{Na}_2\text{S}^{32}\text{O}_4$  (р-р) при 20—95° остаточная активность осадка составляет соответственно 90—100% первоначальной. Кинетич. обработка воспроизводимых эксперимент. данных приводит авторов к заключению, что наиболее медленными лимитирующими стадиями процесса являются самодиффузия и рекристаллизация в твердой фазе.

А. Р. 71214. Реакции обмена твердых окислов. Часть VII. Окись хрома, закись никеля и окись железа. Уинтер (Exchange reactions of solid oxides. Part VII. Chromic oxide, nickel oxide, and ferric oxide Winter E. R. S. J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3824—3834 (англ.)

При давлении  $\text{O}_2$  ( $p_{\text{O}_2}$ ) ~ 60 мм рт. ст. изучены р-ции изотопного обмена между газообразными  $\text{O}_2$  и поверхностями окислов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и р-ция установления изотопного равновесия в молекулярном  $\text{O}_2$ , катализируемая теми же окислами. Изучены адсорбция  $\text{O}_2$  на окислах и их электропроводность ( $\sigma$ ). Поверхности окислов определ. методом БЭТ по адсорбции  $\text{N}_2$ , по кислородному обмену, а в случае  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — по адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из водн. р-ров; все три метода показали хорошее совпадение. На всех трех окислах скорости обмена и скорости установления равновесия равны; на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$  они не зависят от  $p_{\text{O}_2}$ , на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — пропорциональны  $p_{\text{O}_2}^{1/2}$  мм рт. ст. Наблюдаемые энергии активации обмена и установления равновесия (ккал/моль): на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при 270—430°  $32 \pm 2$ , при 430—530°  $1-2$ , на  $\text{NiO}$  при 390—590°  $35 \pm 2$ , на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 290—400°  $19 \pm 2$ . Скорость адсорбции  $\text{O}_2$  на окислах пропорциональна  $p_{\text{O}_2}$  и подчиняется ур-нию  $dq/dt = a \exp(-bq)$ , где  $q$  — адсорб. кол-во за время  $t$ ,  $a$  и  $b$  — константы.

Энергии активации адсорбции  $\text{O}_2$  с заполнением поверхности возрастают почти линейно от нуля до 33,5 на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , до 38 на  $\text{NiO}$  и до 12 ккал/моль на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Сделан вывод, что в случае  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$  во всем изученном температурном интервале, а в случае  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ниже 400° процесс обмена и установления равновесия определяет скорость адсорбции-десорбции  $\text{O}_2$ , а выше 400° на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — скорость миграции хемосорбированного  $\text{O}_2$  или поверхностных дефектов в твердом теле. С ростом  $p_{\text{O}_2}$  энергия активации электропроводности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  падает от 35 до 11,  $\text{NiO}$  от 23 до 7,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 2 (в высоком вакууме) до 22 ккал/моль (при  $p_{\text{O}_2} = 0,5$  мм рт. ст.). На  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при  $p_{\text{O}_2} > 0,1$  мм рт. ст.  $\sigma = kp_{\text{O}_2}$ . Прямой связи между  $\sigma$  и изотопным обменом или адсорбцией  $\text{O}_2$  не установлено. Часть VI см. РЖХим, 1956, 28526.

О. К. 71215. Образование силикатов в результате реакции в твердой фазе. Линднер (Silikatbildung durch Reaktion im festen Zustand. Lindner R.), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, 6, № 3/4, 129—142 (нем.)

Для выяснения механизма р-ций в твердой фазе  $\text{PbO} + \text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  методом радиоактивных индикаторов определены коэф. самодиффузии ( $L$ ) и энергии активации диффузии ионов Pb и Ca в их силикатах. Найденно, что D иона Si более чем на 3 порядка меньше, чем D ионов Pb и Ca; это, вместе с полученными кинетич. данными, заставляет отвергнуть, по мнению автора, концепцию Вагнера (Wagner C., Z. phys. Chem., Abt. B34, 1936, 309) о лимитирующей роли в изученных р-циях диффузии металлич. ионов и ионов Si в противоположных направлениях через слой образующегося силиката. Автор допускает, что при образовании силиката, через слой силиката, наряду с металлич. ионами, диффундируют также и ионы кислорода.

М. С. 71216. Самодиффузия и реакции в системах окислов и шпинелей. Линднер, Окерстрём (Selbstdiffusion und Reaktion in Oxyd- und Spinellsystemen. Lindner R., Åkerström Å.), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, 6, № 3/4, 162—177 (нем.)

Методом радиоактивных индикаторов измерены коэф. самодиффузии ( $D$ ) катионов в  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (I),  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (II),  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (III),  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (IV),  $\text{NiO}$  (V),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (VI), а также константы скорости ( $k$ ) образования шпинелей из исходных окислов. Энергии активации диффузии ( $E$ ) катионов в шпинелях 73—85 ккал/моль (для Ni в III  $E = 55$  ккал/моль);  $E$  катионов в окислах значительно выше: для VI 100 ккал/моль, для V 120 ккал/моль.  $D$  и  $E$  для Ni и Cr в I и Zn и Cr в II оказались практически совпадающими. Близкое совпадение найдено также между  $k$  и  $E$  р-ций образования I и II, с одной стороны, и  $E$  и  $D$  соответствующих катионов — с другой. Авторы считают механизм Вагнера (Wagner C., Z. phys. Chem., Abt. B34, 1936, 309) вероятным при образовании I и II и мало вероятным при образовании III и IV.

М. С. 71217. Совещание по электронным явлениям в адсорбции и катализе [Москва, апр. 1954 г.]. Сандомирский В. Б., Смилга В. П., Успехи физ. наук, 1955, 55, вып. 1, 111—120

Краткое изложение докладов, сделанных на совещании.

А. Э. 71218. Катализ. Мартин (Catalysis. Martin S. L.), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 4, 116—120 (англ.)

Обзор. Библ. 39 назв. А. Ш. 71219. Исследования катализаторов с применением магнетохимических методов. Мартин (Studies on catalysts using magnetochemical techniques. Martin S. L.), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 2, 63—66 (англ.)

Обзор полученных в 1943—1955 гг. результатов исследования катализаторов магнетохим. методами. Библ. 19 назв.

О. К.



71220. Разложение перекиси водорода на металлической меди. Маркович (Die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd auf metallischem Kupfer. Markovic Tihomil, Werkstoffe und Korrosion, 1954, 5, № 8-9, 285—288 (нем.))

Показано, что при комнатной т-ре разложение  $H_2O_2$  на пластинках электролитич. Cu идет по нулевому порядку. Каталитич. активность Cu повышается по мере протекания р-ции, по мнению автора, благодаря адсорбции атомов O. Самоактивация поверхности наиболее заметна при повышенных т-рах; при 40° после окончания индукционного периода разложение  $H_2O_2$  идет по нулевому порядку. Проведено электрохим. изучение заряда двойного слоя на поверхности Cu в дважды перегнанной воде в атмосфере  $N_2$ . Л. X.

71221. О действии смешанных носителей  $Co(OH)_2 + Ni(OH)_2$  при каталитическом разложении  $H_2O_2$ . Краузе, Вольский (O działaniu mieszanego nośnika  $Co(OH)_2 + Ni(OH)_2$  w katalitycznym rozkładzie  $H_2O_2$ . Krause Alfons, Wolski Włodzimierz, Roczn. chem., 1955, 29, № 4, 993—998 (польск.; рез. нем., русс., англ.))

Показано, что при 25° разложение р-ра  $H_2O_2$  протекает легче над механич. смесью раздельно осажженных воздушно-сухих гидроокисей Co и Ni (I), чем над продуктом того же состава, полученным совместным осаждением этих гидроокисей (II) и не отличающимся от I сколько-нибудь заметно ни по рентгеновской структуре, ни по содержанию  $H_2O$ , ни по плотности. При использовании препаратов I и II в качестве носителей для ионов  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  найдено, что добавление  $Ni^{2+}$  к II не влияет на скорость разложения  $H_2O_2$ , добавление  $Ni^{2+}$  к I оказывает тормозящее действие на р-цию. Ионы  $Co^{2+}$  повышают каталитич. активность I и понижают каталитич. активность II по отношению к разложению  $H_2O_2$ . В. В.

71222. Катализ на ионообменных смолах. Реакция ацетона с иодом. Бафна (Catalysis by ion-exchange resins: Acetone-iodine reaction. Bafna S. L., J. Phys. Chem., 1955, 59, № 12, 1199—1202 (англ.))

Изучена кинетика каталитич. р-ции ацетона с  $I_2$  в водн. р-рах при 30° в присутствии катионообменных смол: нальцита HCR и амберлита IR-112. Скорость р-ции определялась по изменению рН и электропроводности р-ра. Константы скорости  $k$  р-ции вычислены для начальной стадии р-ции, когда она протекает по нулевому порядку по  $I_2$ . При понижении конц-ии ацетона или катионообменника до некоторого предела, а также при уменьшении диаметра частиц катализатора  $k$  возрастает. Однако, при достаточно сильном понижении конц-ии, диаметра частиц, или числа поперечных связей  $k$  перестает зависеть от конц-ии ацетона или катализатора. При низких конц-иях амберлит, имеющий большое число поперечных связей, активнее, чем нальцит, при высоких конц-иях имеет место обратная зависимость. О. К.

71223. Разложение гексахлордисилана на меди и в стеклянных сосудах. Кольтшюттер, Маттнер (Zersetzung von Hexachlordisilan an Kupfer und in Glasgefäßen. Kohlschütter H. W., Mattner H., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 282, № 1-6, 169—176 (нем.))

Изучено разложение  $Si_2Cl_6$  (I) на Cu, на CuCl и в чистых стеклянных сосудах при т-рах 280—450°. Разложение I в чистом стеклянном сосуде начинается при 350°, в присутствии Cu или CuCl — при 300°. На Cu разложение I при 350° протекает количественно по ур-нию:  $2Si_2Cl_6 \rightarrow Si + 3SiCl_4$ . На основании опытов по перемещению медного зеркала в реакционной трубке, с выделением при закалке летучего промежуточного продукта CuCl, а также опытов по разложению I на CuCl авторы предлагают стадийный механизм р-ции: 1)  $Si_2Cl_6 + 6Cu \rightarrow 2Si + 6CuCl$ ; 2а)  $Si_2Cl_6 + 2CuCl \rightarrow 2SiCl_4 + 2Cu$  или 2б)  $Si + 4CuCl \rightarrow SiCl_4 + 4Cu$ . В системе  $Si_2Cl_6$ /стекло при быстром про-

хождении  $Si_2Cl_6$  через зону р-ции образуются высокомолекулярные летучие и твердые продукты состава  $Si_n Cl_{2n+2}$  (где  $n \sim 4$ ), и  $SiCl_4$  0,0—0,58. Предположено, что в этом случае р-ция протекает через образование радикалов:  $Si_2Cl_6 \rightarrow 2SiCl_3^*$ . В этих же условиях  $SiCl_4$  очень медленно хлорирует Cu до CuCl и не реагирует с CuCl. О. К.

71224. О механизме каталитической дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира. Толчичева К. В., Юн-Пин К., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 11, 2076—2080

При гидратации и дегидратации диэтилового эфира на  $Al_2O_3$  при 275—300° авторами установлено наличие максимумов на кривой зависимости выхода этилового спирта от времени контакта. Делается вывод, что для дегидратации спиртов до олефинов неверны ни последовательная схема (через образование эфиров), ни параллельная — с одновременным образованием эфира и этилена. Авторы предлагают схему дегидратации спиртов, по которой при дегидратации  $C_2H_5OH$  и диэтилового эфира имеет место взаимодействие реагирующих молекул с активными центрами  $Al_2O_3$  или алюмосиликатного катализатора  $>Al-OH$ ; при этом образуются нестойкие поверхностные соединения типа алколюлята  $Al > Al-O-C_2H_5$ , далее распадающиеся с образованием спирта или эфира, а при повышенных т-рах — олефина и  $H_2O$ . См. также РЖХим, 1956, 35410. В. В.

71225. Исследования в области кинетики и механизма парфазного окисления ароматических углеводородов VI. Механизм окисления нафталина на ванадиевых катализаторах. Иоффе И. И., Шерман Ю. Г., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 4, 692—698

Для оценки скоростей промежуточных р-ций в суммарном процессе окисления нафталина (I) изучено окисление продуктов его неполного превращения: 1,4-нафтохинона (II), фталевого ангидрида (III), малеинового ангидрида (IV), а также 1,2-нафтохинона (V) на ванадий-калиевосульфатно-силикагелевом катализаторе при т-рах 260—480°. Полное окисление II воздухом идет при 320—400° с энергией активации (E) 11,5 ккал/моль и с выходом 22—49%, с частичным образованием III. Продуктами окисления III являются IV и окислы углерода, а скорость этой р-ции, идущей с  $E = 26$  ккал/моль, намного меньше скорости окисления I, а также окисления IV, идущего с  $E = 10,5$  ккал/моль; это свидетельствует о большой устойчивости III в условиях контактного окисления I. При окислении V при давл. 1—2 мм рт. ст. выходы III по прореагировавшему V не превышают 20—25%, т. е. V не может являться промежуточным соединением при контактном окислении I в III. Авторы приходят к выводу о параллельно-последовательном протекании отдельных составляющих р-ций при каталитич. окислении I в III. Образование III идет как непосредственно из I, так и через окисление II. Преобладание того или иного процесса определяется в основном т-рой р-ции. Предыдущую часть см. РЖХим, 1956, 3467. А. Р.

71226 Д. Реакции продуктов высоковольтного разряда в парах воды. Фриль (Reactions of the high voltage discharge products of water vapor. Friel Patrick Joseph, Doct. diss. Univ. Pennsylvania, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 719 (англ.)

Продукты высоковольтного разряда в парах воды вымораживались в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Установлено наличие  $H_2O_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  и  $O_2$  в кол-ве 26,8; 38,0; 35,2 и 4,2 мол. % по отношению к выпускаемой в систему воде.  $H_2O_2$ ,  $H_2O$  и  $H_2$  получают при рекомбинации образующихся в разряде H и OH, в то время как  $O_2$ , по мнению автора, является продуктом протекающей на стенках ловушки р-ции  $H + OH = H_2 + O$  с последующей рекомбинацией  $O + O = O_2$ . При р-циях атомов H и радикалов OH на поверхности (S) силикагеля (I) ос-

новыми продуктами оказались  $H_2$  и  $O_2$ , причем поверхность I нагревалась, и возникала зеленая люминесценция. Автор считает, что OH, прежде чем вступить в р-цию, адсорбируется, а затем уже реагирует по схеме:  $S-OH + H-S-O + H_2 \rightarrow 2S-O = 2S + O_2$ . Интенсивность люминесценции (ИЛ) падает во времени всегда до одной и той же величины, причем ИЛ в начальный момент тем больше, чем выше температура предварительного нагревания I. Автор полагает, что активность I зависит от содержания  $H_2O$  в нем. Адсорбция  $H_2O$  во время опыта приводит к падению активности во времени. Предварительное нагревание I, удаляя  $H_2O$ , повышает его активность. Добавление ионов натрия к I меняет зеленый цвет люминесценции на желтый, из чего следует, что люминесценция возникает за счет термич. возбуждения. Г. К.

**71227 Д. Масс-спектрометрическое исследование реакций органических молекул на стенках при высоких температурах. Тауберт** (Massenspektrometrische Untersuchungen von Wandreaktionen organischer Moleküle bei hohen Temperaturen. Taubert Rolf. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1376 (нем.)

См. также: Реакц. способность и строение 70896—70898, 70932, 71229, 71243, 71541, 71553, 71554, 71557, 71669, 71578—71584, 71596, 71695, 71697. Кинетика и механизмы р-ций 71232, 71237, 71238, 71543, 71555, 71556, 71558—71560, 71564, 71566—71568, 71570—71576, 71585, 71586, 71590—71592, 71602, 71632, 71642, 71870. Гетерогенный катализ 72625, 72678, 72702, 72710, 72716, 72754, 72768. Топохимия 70967, 71415, 72239, 72490. Катализаторы 71041, 72264, 72528, 72675, 72681, 72687, 72715, 72751, 72764, 73681, 73683. Адсорбция 71333. Детонацион. стойкость углеводов 72690

## ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

**71228. Химическое превращение солнечной энергии. Маркус** (Chemical conversion of solar energy. Marcus Rudolph J.), Science, 1956, 123, № 3193, 399—405 (англ.)

Обзор. Библ. 48 назв.

И. В.

**71229. Первичный акт в фотохимических реакциях, сенсibilизируемых многоатомными молекулами. Ливингстон** (The primary act in photochemical reactions sensitized by polyatomic molecules. Livingston Robert), Rec. Chem. Progr., 1955, 16, № 1, 13—21 (англ.)

На основе литературных данных рассматривается участие возбужденных синглетных и триплетных состояний многоатомных молекул в первичном акте сенсibilизованных фотохим. р-ций. На примере р-ра хлорофилла b в  $CH_3OH$  обсуждаются различные возможные фотохим. процессы и оцениваются их скорости. Библ. 12 назв. В. Е.

**71230. Фотохимическая реакция в смеси  $CO$ ,  $O_2$  и  $Cl_2$ . Тюдэш, Келен** (A szénmonoxid oxigén és klór elegyének fotokémiai reakciója. Tüdös Ferenc, Kelen Tibor), A Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1954, 4, № 1-2, 23—36 (венг.)

Исследованы условия одновременного образования  $CO_2$  и  $COCl_2$  из смеси  $CO$ ,  $O_2$  и  $Cl_2$  (см. также Brenschede W., Z. physik. Chem., 1938, B41, 237—253; Szabo, Magyar kém. folyóirat, 1951, 57, 363). Показано, что константа равновесия слабо зависит от интенсивности возбуждающего света. Отсутствие дезактивации путем столкновений при малом общем давлении подтверждается добавками Ar и  $Na$ , слабо дезактивирующих возбужденные молекулы  $Cl$ . Выше  $150^\circ$  механизм образования  $COCl_2$  иной. Р. М.

**71231. Исследование импульсной фотохимии. Конструкция аппарата и фотополимеризация ацетилена. Кури**

(閃光光化学の研究. 第 1 報. 装置の試作およびアセチレンの光重合反應. 九里善郎), 日本化学雑誌, Нихон катяку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 8, 944—951 (япон.)

Исследованы условия работы установки, аналогичной описанной ранее (Porter G., Proc. Roy. Soc. (London), 1950, 200A, 284). При фотополимеризации  $C_2H_2$  установлено образование циклооктатриена; обсужден возможный механизм его образования.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 5, 3093. Т. Katsurai  
**71232. Фотолит метилэтилкетона. Ауслоос, Стис** (The photolysis of methyl ethyl ketone. Ausloos P., Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 6, 1062—1068 (англ.)

Изучался фотолит ( $\lambda \geq 3400$  Å) метилэтилкетона (I) при  $25-240^\circ$  и различных интенсивностях и давлений. Фотолит протекает с образованием как метильных, так и этильных радикалов. Кроме того, изучался фотолит азометана в смеси с I для получения метильных радикалов в присутствии I. Продукты р-ций исследовались. Из полученных данных о фотолите I при  $78-1.0^\circ$  и высоких интенсивностях было определено отношение скорости р-ции диспропорционирования  $C_2H_5 + CH_3$  к скорости их рекомбинации ( $k_d/k_r$ ), равное  $0.04 \pm 0.02$ . Используя это значение, авторы высчитали значение энергии активации для р-ции отрыва H из этила I метильным радикалом  $E_1 = 7.4 \pm 0.1$  ккал. Такое же значение получено при фотолите азометана в смеси с I. Энергия активации отрыва H из этила I этильным радикалом  $E_2 = 8.0 \pm 0.1$  ккал. Величина  $k_d/k_r$  для  $2C_2H_5$  равна 0,125. Отличие ее от  $k_d/k_r$  для  $C_2H_5 + CH_3$  авторы объясняют чисто стерич. причинами. Авторы считают, что скорости р-ций рекомбинации мало отличаются друг от друга, и что все различие между  $k_d/k_r$  нужно приписать р-циям диспропорционирования, в которых имеются разные кол-ва атомов H, участвующих в р-ции. Такое предположение хорошо объясняет результаты, полученные и для других фотохим. р-ций. В. Т.

**71233. Короткоживущие соединения, образующиеся при фотолите галогенидов щелочных металлов и растергов галогенов. Гроссвейнер, Матесон** (Short-lived species from the photolysis of aqueous alkali halide and halogen solutions. Grossweiner L. I., Matheson M. S.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 12, 2443—2444 (англ.)

При облучении водн. р-ров NaCl, KBr, KI, насыщ. гелем, интенсивной световой вспышкой (ксеноновая импульсная лампа, 1550 Дж), происходит фотохим. образование галогенов с квантовым выходом  $\sim 10^{-2}$ . За время  $30-300$  мкс. полосы поглощения исчезают. Появление подобных полос поглощения наблюдалось при облучении свежеприготовленных водн. р-ров галогенов, насыщ. гелем, светом  $\lambda > 310$  мμ. Облучение  $2 \cdot 10^{-4}$  М р-ра  $J_2$  в метилциклогексане,  $4 \cdot 10^{-4}$  М р-ра  $J_2$  в  $CCl_4$  и 0,1 М водн. р-ра KOH не приводит к появлению поглощения в области 225—750 мμ, исчезающего со временем после вспышки. Высказано предположение, что происходит образование дигалоген-ионов при взаимодействии возбужденных и нормальных галоген-ионов. И. В.

**71234. Фотополимеризация стирола, сенсibilизированная 2,2'-азо-дипропаном. Мияма** (2,2'-アゾビスプロパンによるスチレンの光増感重合に関する研究. 三山創), 日本化学雑誌, Нихон катяку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 6, 658—661 (япон.)

Скорость фотополимеризации стирола ( $\lambda 3660$  Å) пропорциональна корню квадратному из интенсивности света и кон-н сенсibilизатора. Энергия активации термич. полимеризации и фотополимеризации соответственно равна 23,3 и 5,8 ккал/моль.

Chem. Abstrs, 1956, 50, 3093.

Т. Katsurai

71235. Фотосенсибилизация реакций полимеризации. Чинмайнандам, Мелвилл (Photosensitization of polymerization reactions. Chinmayanadam B. R., Melville H. W.), Trans. Faraday Soc., 1954, 50, № 1, 73—82 (англ.)

Исследована кинетика фотополимеризации ( $\lambda = 3600 \text{ \AA}$ ) метилметакрилата при 25 и 50°; сенсибилизатор — бензонин. Показано, что скорость р-ции пропорциональна интенсивности света в степени 0,46; полная энергия активации 3,6 ккал/моль. Методом перемежающегося освещения при 25° огределены константы скоростей р-ций роста  $K_p = 512,6 \text{ л/моль сек}$  и отрыва цепи  $K_0 = 4,66 \cdot 10^7 \text{ л/моль сек}$ . Отмечается, что бензонин является хорошим сенсибилизатором при фотополимеризации стирола, бутилакрилата и метилакрилата. А. П.

71236. Механизм десенсибилизации красителями. Тамура, Цутихаси (The mechanism of desensitization by dyes. Tamura Mikio, Tutihasi Simpei), Sci. and Applicat. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 103—106 (англ.)

Высказано предположение, что заметное десенсибилизирующее действие появляется только тогда, когда адсорбированный в виде «островов» краситель покрывает центры светочувствительности. Непосредственный переход фотоэлектронов из галоидного Ag в адсорбционный слой красителя затруднен, благодаря высокому потенциальному барьеру. Однако фотоэлектроны легко попадают в слой красителя из центров светочувствительности и, блуждая в нем, улавливаются поверхностными ловушками AgBr, не создавая центров проявления. Десенсибилизация способствует понижению 1-го возбужденного уровня красителя при увеличении размеров слоя адсорбированного красителя. С помощью предложенного механизма объясняется сенсбилизующее действие десенсибилизаторов, увеличение чувствительности к ионизирующим частицам при десенсибилизации и другие эксперим. факты. Ю. М.

71237. Перенос протона в радиационной химии газообразного аммиака. Заган, Берг (Proton transfer in the radiation chemistry of gaseous ammonia. Zagan Antoine B., Burtt Benjamin P.), J. Chem., Phys., 1956, 24, № 2, 478 (англ.)

Предложена схема р-ций, объясняющих влияние давления газообразного  $\text{NH}_3$  и интенсивности  $\alpha$ -излучения на ионный выход разложения (РЖХим, 1956, 35430).

В газовой фазе р-ции ионов  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{NH}_2^+$  с  $\text{NH}_3$  протекают с переносом протона:  $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$ ;  $\text{NH}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3\text{NH}_2^+ \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}^+$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{N}_2\text{H}_4$ .  $\text{NH}_4^+$  может реагировать на стенке по р-циям:  $\text{NH}_4^+ + e^- (\text{стенка}) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$ ;  $\text{NH}_4^+ + \text{H}^+ e^- (\text{стенка}) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2$ . И. В.

71238. Эффект трека в иоимии водных растворов. Фрикке (Track effect in iochemistry of aqueous solutions. Fricke Hugo), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1955, 59, № 4, 567—573 (англ.)

Иоимией автор называет радиационную химию ионизирующих излучений. Теоретически (РЖХим, 1956, 50306) рассмотрены зависимости от пространственного распределения радикалов кинетики р-ций  $\text{R} + \text{R} \rightarrow \text{R}_2$  и  $\text{R} + \text{S} \rightarrow \text{RS}$ , происходящих в среде, содержащей одно растворенное в-во S. Распределение радикалов по треку вычисляется путем последовательного применения сферич. и цилиндрич. функции Гаусса. В предположении, что интенсивность излучения очень низка и треки не пересекаются, вычислены и представлены графически зависимости относительной скорости р-ции от конц-ий растворенного в-ва для различных плотностей ионизации (10, 100 и 4000 ионов на 1  $\mu$ ). Аналогичная зависимость представлена для другого крайнего случая, когда радикалы образуются равномерно. Для р-ции  $\text{H} + \text{OH}$  оценена ве-

личина константы скорости ( $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молекула сек.}$ ) И. В.

71239. Сшивание и деструкция парафиновых цепей радиацией с высокой энергией. Чарльзби (The cross-linking and degradation of paraffin chains by high-energy radiation. Charlesby A.), Proc. Roy. Soc., 1954, A222, № 1148, 60—74 (англ.)

Исследовано действие излучения ядерного реактора на  $n$ -парафины  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ — $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$  и полиэтилены с длиной цепи 125 и 1000. При облучении парафинов сначала наблюдается понижение т-ры плавления, а затем, при достаточной высокой дозе, т-ра плавления резко возрастает и, наконец, образуется неплавкий и нерастворимый гель. Из данных по растворимости облученных полимеров найдено, что образование одной поперечной связи приходится на 0,35 разрывов связи C—C в главной цепи. Энергия, необходимая для разрыва связи C—H, равна 12 эв, для образования поперечной связи равна 24 эв (почти во всех случаях не зависит от длины цепи углеводорода). В свете полученных результатов рассмотрены имеющиеся в литературе данные о действии  $\alpha$ -частиц и дейтронов на газообразные парафины. А. П.

71240. Химическое действие лучей на четыреххлористый углерод. Мунд, Хейскенс, Дебейзе (Action chimique des rayons alpha sur le tétrachlorure de carbone. Mund W., Huyskens P., Debaisieux J.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1955, 41, № 9, 929—936 (франц.)

Исследовано действие  $\alpha$ -лучей Rn на тщательно очищ.  $\text{CCl}_4$ . Выход хлора в газообразном  $\text{CCl}_4$  при т-ре 78,3° равен 0,139 молекулы на одну пару ионов, а в жидком  $\text{CCl}_4$  при комнатной т-ре  $\sim 0,40$ . Обнаружено образование твердого осадка. Авторы предполагают следующий механизм р-ции:  $\text{CCl}_4^+ + \text{CCl}_4 = \text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_6$ . Л. Б.

71241. Последствие при облучении дезоксирибонуклеиновой кислоты рентгеновскими лучами. Конуэй (After-effects of X-irradiation of deoxyribonucleic acid. Conway B. E.), Nature, 1954, 173, № 4401, 578—581 (англ.)

Исследовано действие рентгеновского излучения (140 кэ) на водн. р-ры дезоксирибонуклеиновой к-ты в вакууме и на воздухе; конц-ия к-ты 0,1 и 0,2%, доза 10 000 рентген. При облучении на воздухе при всех конц-иях наблюдается заметное последствие (уменьшение вязкости р-ра после прекращения облучения). При облучении в вакууме р-ров с конц-ией 0,1% последствие составляет 1/3 от последствия, наблюдаемого при облучении на воздухе; при облучении же в вакууме р-ров с конц-ией 0,2% и последующем разбавлении р-ров до 0,1% последствие практически отсутствует. Разбавление р-ров, облученных на воздухе, не устраняет последствия. Рассмотрены возможные причины влияния условий облучения на величину последствия. А. П.

71242. Радиолит разбавленных растворов дифенилпикрильгидразила (ДФПГ) в органических растворителях. III. Действие кислорода. Смеси растворителей. Буби, Шапиро (Radiolysis des solutions diluées de diphenylpicrylhydrazyle (DPPH) dans les solvants organiques III. Effet de l'oxygène — Solvants mixtes. Bouby L., Chapiro A.), J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 9, 645—656 (франц.)

ДФПГ (конц-ия  $10^{-4}$ — $10^{-3} \text{ M}$ ) использовался в качестве акцептора свободных радикалов (R), образуемых при радиолитзе  $\gamma$ -лучами  $\text{C}_6\text{H}_6$  (I),  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  (II),  $\text{CHCl}_3$  (III) как в присутствии воздуха, так и в вакууме. Скорость образования R при радиолитзе р-рителей пропорциональна интенсивности излучения и выше на воздухе, чем в вакууме. Получены следующие значения радиолит. выходов (первая цифра — на воздухе, вторая — в вакууме): I 0,75—1,2; 0,96; II 16,5; 9,0; III 50, 32,8. После прекращения облучения для всех р-рителей наблюдается заметная темновая р-ция как в вакууме, так и на воздухе, что свя-



зывается авторами с протеканием вторичных р-ций при радиолизе, приводящих к накоплению активных в-в, реагирующих с ДФПГ после облучения. Величина последовательности составляет до 50% основной р-ции. Для смесей I—II, I—III, II—III зависимость выхода радикалов от состава смеси сильно отклоняется от «правила усреднения». Часть II см. Prévot-Bernas и др., Disc. Faraday Soc., 1952, 12, 98.

**71243. Передача энергии в макромолекулах, облучаемых ионизирующими излучениями.** Александр, Чарльзби (Energy transfer in macromolecules exposed to ionizing radiations. Alexander P., Charlesby A.), Nature, 1954, 173, № 4401, 578—579 (англ.). Исследованное структурирование замещ. додеканов (I), содержащих нафтильную или декалильную группу у различных углеродных атомов, под действием  $\gamma$ -излучения или излучения ядерного реактора. Показано, что введение нафтильной группы повышает стойкость I к облучению, причем этот эффект тем выше, чем ближе к середине цепи расположен заместитель. Декалильная группа незначительно увеличивает стойкость I. Полученные результаты рассмотрены, исходя из представлений о протекании при радиолизе процессов передачи энергии возбуждения по цепи.

**71244. Величины выходов свободных радикалов G при виниловой полимеризации, инициированной  $\gamma$ -излучением и связь этих величин с образованием привитых сополимеров.** Баллантайн, Глайнс, Мец, Бер, Месроbian, Рестайно (G values of gamma-ray initiation of vinyl polymerization and their relation to graft copolymer formation. Ballantine D. S., Glines A., Metz D. J., Behr J., Mesrobian R. B., Restaino A. J.), J. Polymer. Sci., 1956, 19, № 91, 219—224 (англ.).

Из данных о скоростях полимеризации метилметакрилата (I) и стирола (II) под действием  $\gamma$ -излучения при  $t$ -рах от  $-18$  до  $72^\circ$  рассчитаны выход радикалов G (на 100 экв.) из этих мономеров: I 28,4—53,8, II 2,74—4,40 и показано, что найденные величины удовлетворительно совпадают с соответствующими величинами, полученными при полимеризации под действием  $\beta$ -излучения (РЖХим, 1956, 32061). Показано также, что при полимеризации I, II и акрилонитрила в присутствии полиметилметакрилата, полидихлорстирола, НК, полидиметилсилоксана, тефлона, полиэтилена (III) и кристаллического полипропилена под действием  $\gamma$ -излучения при комнатной  $t$ -ре образуются привитые сополимеры. По мере увеличения содержания II в III происходит увеличение вязкости расплава (при  $156^\circ$ ) и динамического модуля и уменьшение сопротивления разрыву и относительного удлинения.

**71245. Фотодихроизм серебра, выделенного при прямом почернении (теория).** Камия (機出し銀の光二色性 (理論)). 神谷功), 日本化学雑誌, Нихон кагаку дзаси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 9, 960—964 (япон.).

Теоретическое исследование механизма фотодихроизма, который рассматривается как спец. случай эффекта Гершеля при возбуждении поляризованным светом. Теоретич. выводы хорошо согласуются с эксперим. данными. Chem. Abstr., 1956, 50, № 5, 3125. T. Katsurai

**71246. Влияние солей металлов на фотографические эмульсии.** Мюллер (The influence of metal salts on photographic emulsions. Mueller F. W. H.), Sci. and Appl. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 13—17 (англ.).

Рассмотрено сенсibilизирующее действие малых конц-ий солей Au, Pb и TI и обсужден механизм их действия. Au служит ловушкой для дырок и превращается в ионы  $Au^{3+}$ , благоприятствующие фотолизу вследствие притяжения электронов и вакансий  $Ag^+$  в подповерхностную область кристалла галоидного Ag. Кроме того,  $AuBr_3$  автокаталитически распадается при нагревании, достран-

ная центры светочувствительности до центров проявления размера. Ионы  $Pb^{2+}$  служат ловушками для дырок и способствуют более эффективной нейтр-ции подповерхностных электронных ловушек, увеличивая тем самым Ау-сенсibilизацию. Высказано предположение, что ионы  $Tl^+$  увеличивают светочувствительность, так как вначале являются ловушками для дырок, а затем, окисляясь, до ионов  $Tl^{3+}$ , увеличивают ионную проводимость в кристалле галоидного Ag.

**71247. Желатина внутри микрокристаллов фотографической эмульсии.** Дейвис (Gelatin inside photographic silver halide grains. Davis P.), Sci. and Appl. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 22—26 (англ.).

Разработан высокочувствительный метод определения желатинности (I) в присутствии  $AgBr$  (II) ( $0,5 \gamma$  I на  $1 \gamma$  II), основанный на свойстве золя Au изменять окраску при добавлении электролитов в отсутствие защитного коллоида. Золя Au получают восстановлением  $HAuCl_4$  лимонной к-той и перед употреблением выдерживают 2—3 дня. Сначала из фотоэмульсии удаляют основное кол-во I повторным центрифугированием и промывкой осадка II. Адсорбированную I разрушают обработкой осадка р-ром гипобромита, осадок растворяют в гипосульфите и концентрируют I продуванием через р-р воздуха и сборанием образующейся пены. К 20 мл р-ра содержащего 9—12%  $Na_2S_2O_5$  и 3% II, прибавляют 2 мл красного золя, содержащего 0,1 мг Au. Изменение окраски указывает на отсутствие I. В различных эмульсиях, отличавшихся pH, pBr, размером и формой зерен, а также в эмульсии со значительным глубинным скрытым изображением I внутри кристаллов II не обнаружено. Это означает, что на 6 кристаллов приходится  $\leq 1$  молекулы I, которая, по мнению автора, не влияет на образование скрытого изображения внутри зерна.

**71248. Химическая сенсibilизация галоидосеребряных желатиновых эмульсий роданидом золота (I+). Амман-Брасс** (Chemical sensitization of silver halide gelatin emulsions by aurous thiocyanate. Ammann-Brass H.), Sci. and Appl. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 17—21 (англ.).

Исследовано влияние  $HAuCl_4$ ,  $NH_4CNS$  и  $AuCNS$  на мутность и фотографич. свойства  $AgBr$ -эмульсии, приготовленной на инертной желатине, не содержащей сернистых сенсibilизаторов. Перед введением добавок эмульсия не подвергалась 2-му созреванию. Изменение логарифма мутности со временем подчиняется линейной зависимости, угловой коэфф. которой зависит от т-ры. Добавление  $HAuCl_4$  не влияет на мутность, а  $NH_4CNS$  и  $AuCNS$  увеличивают угловой коэфф.  $HAuCl_4$  и  $AuCNS$  сильно увеличивают светочувствительность, а  $NH_4CNS$  и  $AuCNS$  увеличивают контраст. Полученные данные, по мнению автора, указывают на возможность получения высокочувствительных эмульсий с хорошим контрастом и в отсутствие сернистого сенсibilизатора.

**71249. Фотографическое проявление как электродный процесс.** Еникке, Шотт (Die photographische Entwicklung als Elektrodenvorgang. Jaenicke Walther, Schott Claus), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 10, 956—967 (нем.).

Авторы рассматривают проявление как электродный процесс, в котором Ag-центр скрытого изображения выполняет функции анода и катода, получая электроны от проявляющего в-ва одной поверхностью (анод) и отдавая их галоидному Ag другой поверхностью (катод). Проявление исследовано на модели гальванич. элемента, в котором Ag-анод и Ag-катод, погруженные в проявитель, пространственно разделены и катод находится в контакте с галоидным Ag; скорость р-ции проявления измерялась силой тока, получаемого от элемента. Найдено, что восстановители, обладающие проявляющей способностью (гидрохинон, л-аминофенол и др.), окисляются только на Ag-электроде.

а непроявляющие восстановители либо действуют непосредственно на галоидное  $\text{Ag}(\text{NaHSnO}_3)$ , либо дают слишком малую анодную скорость р-ции (резорцин). Дефекты кристалла галоидного  $\text{Ag}$  могут действовать как зародыши, т. е. как  $\text{Ag}$ -электроды. В случае работы с проявляющими восстановителями скорость р-ции со временем возрастает автокаталитически вследствие роста поверхности электрода. Скорость р-ции зависит от структуры поверхности анода, от скорости диффузии проявителя к аноду и от скорости выхода ионов галогена; она зависит также от концентрации проявителя, от рН р-ра и от разности потенциалов электродов. Результаты согласуются с фотографич. данными. В. Ш.

**71250. Механизм фотографического проявления.** Шмидт (Beitrag zum Mechanismus der photographischen Entwicklung. Schmidt Irene), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 10, 951—955 (нем.)

Исследована кинетика проявления фотослоев проявителями трех классов (диоксисбензолы, аминифенолы, диамины) при полном отсутствии  $\text{O}_2$  воздуха и в широком интервале рН. При не очень высоком значении рН подтверждаются кинетич. кривые Джеймса (James T. H., J. Phys. Chem., 1939, 43, 701; 1940, 44, 42): индукционный период (ИП) проявления тем больше, чем больше отрицательный заряд иона проявляющего в-ва; при проявлении нейтр. молекулами (диаминами) ИП отсутствует. Однако при высоких рН наблюдается ИП также и для диаминов, что объяснено кислотной диссоциацией аминогруппы. Добавление продуктов окисления проявляющих в-в в случае диоксисбензолов сокращает ИП, не изменяя последующую скорость проявления  $V$ , а в случае диаминов и аминифенолов не влияет на ИП, но снижает последующую  $V$ . Добавка  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  к гидрохиноновому проявителю увеличивает ИП и снижает последующую  $V$ ; добавка  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  к метоловому проявителю увеличивает  $V$  и сокращает ИП. В. Ш.

**71251. К объяснению эффекта Сабатье.** Клетцер (Ein Beitrag zur Erklärung des Sabatier-Effektes. Klötzer F.), Z. wiss. Photogr., 1955, 50, Teil 2, № 1—12, 386—392 (нем.)

Эффект Сабатье проявляется лишь в непосредственной близости от кристаллов первичного негатива. Поэтому неэкспонированную фотопластинку погружали в проявитель в контакте с непроявленным негативом; после полного проявления негатива пластинку промывали, диффузию освещали и проявляли в различных хим. и физ. проявителях. Во всех случаях образуется позитивное изображение, почернение которого уменьшается с увеличением времени промывки. Сопоставление этих данных с данными, полученными на пластинках, находившихся в контакте с пластинками либо неэкспонированными, либо засвеченными, проявленными и фиксированными, а также с чистой желатиной (без  $\text{AgBr}$ ), показывает, что на незасвеченных и слабо засвеченных местах  $\text{AgBr}$  переходит в р-р, который диффундирует в незасвеченную пластинку и проявляется в ней. Выделившееся в результате проявления  $\text{Ag}$  ведет себя подобно незасвеченному  $\text{AgBr}$ , создавая в непосредственной близости р-р солей  $\text{Ag}$ , который уменьшает потерю чувствительности соседних незасвеченных зерен (предполагается, что растворение поверхности кристаллов ведет к десенсибилизации). А. Х.

**71252. Некоторые факторы, влияющие на кинетику проявления.** Джеймс (Some factors affecting the kinetics of development. James T. H.), Sci. and Appl. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 155—160 (англ.)

Рассмотрено влияние на кинетику проявления энергии активации  $E$ , двойного электрич. слоя, ионизации и адсорбции проявляющего в-ва. Измеренная  $E$  (в ккал/моль) проявления экспонированных осадков  $\text{AgBr}$  равна: гидроксиламин 17, гидрохинон 5—8, метол 10—11. Для неэкспонированных осадков  $E$  соответственно равна 23, 12—22 и 20—23. Скорость проявления в индукционном пе-

риоде определяется скоростью проникновения молекул проявителя через двойной электрич. слой. Приведены данные о влиянии пиридиниевых солей на двойной электрич. слой и кинетику проявления. Ю. М.

**71253. Диффузия растворенных солей серебра в фотографической эмульсии.** Вейде (The diffusion of dissolved silver salts in photographic emulsions. Weide Edith), Sci. and Appl. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 47—48 (англ.)

Рассмотрены условия появления цветной вуали (ЦВ) на пленке Агфакolor. Микроскопич. исследование показывает, что ЦВ образуется только в среднем (пурпурном) и верхнем (желтом) слоях пленки. ЦВ не наблюдается, когда фильтровый слой не содержит колл.  $\text{Ag}$ . Без цветных компонент ЦВ не образуется. Предложен механизм образования ЦВ. При цветном проявлении небольшое кол-во галоидного  $\text{Ag}$  растворяется и диффундирует в фильтровый слой, где оно восстанавливается в результате каталитич. действия колл.  $\text{Ag}$ . Это создает непрерывный поток р-ра галоидного  $\text{Ag}$  по направлению к фильтровому слою, где накапливаются продукты окисления проявителя. Последние диффундируют в верхний и средний слой пленки и реагируют с цветными компонентами, образуя соответствующие красители. Сходные процессы наблюдаются также в пленке Копирапид Агфа. Ю. М.

См. также: Фотохимия 71171, 71541. Радиация химия 71083, 71170

## РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

**71254. Взаимодействующие потоки в жидкой диффузии: выражения для кривых концентрации в свободной диффузии и их применение для интерпретации данных диффузиометра Гюи для водных трехкомпонентных систем.** Данлоп, Гостинг (Interacting flows in liquid diffusion: expressions for the solute concentration curves in free diffusion, and their use in interpreting Gouy diffusion data for aqueous three-component systems. Dunlop Peter J., Gosting Louis J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 20, 5238—5249 (англ.)

Рассмотрена применимость обобщенных ур-ний потока (см. РЖХим, 1956, 67958) к водн. 3-компонентным системам и к измерениям с помощью диффузиометра Гюи (Gosting L. J., Onsager L., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 6066). Изложена теория диффузиометра Гюи. Выведены ур-ния, связывающие коэфф. диффузии с приведенными отношениями площади кривых  $dn/dx$  к максим. ординате и с отклонением интерференционных полос от «идеального положения», являющегося мерой отступления  $dn/dx$  от гауссовой формы. Полученные соотношения проверялись на системах  $\text{LiCl} + \text{NaCl}$  (или  $\text{KCl}$ ) + вода. Во всех опытах средняя кон-ия заданного компонента была одинаковой, а отношение инкрементов кон-ий вдоль границы изменялось экспоненциальным путем. Результаты подтверждают теоретич. предпосылки; это обстоятельство особо подчеркивается, поскольку при выводе основных ур-ний авторами не принималась во внимание электролитич. диссоциация. С. Ф.

**71255. Введение в динамическое исследование процессов диффузии.** Ренье (Introduction à l'étude dynamique des processus de diffusion. Régnier André), Ann. Univ. Paris, 1955, 25, № 4, 598—599 (франц.)

Исследованы с точки зрения инерции случайные блуждания материальной точки, обобщающие броуновское движение. При этом любым случайным переносом массы приписывают некоторые динамич. поля, выражающие усредненные инерциальные свойства. Подобный подход допускает очень широкие обобщения, которые, однако, грубо можно свести к двум классам процессов — «марковскому» и «немарковскому». Примером марковского процесса является броуновская диффузия в присутствии силового

поля, уравнивающегося вязкостью. В качестве приложения немарковского случая рассмотрено ур-ние Шредингера; при этом соотношение Гейзенберга является частным случаем явления, имеющего место в самых общих процессах диффузии. На этой основе обсуждается применимость стохастических методов в квантовой физике. Рассмотрены также свойства линейных операторов в функциональном пространстве эргодической теории и связанные с ними преобразования ансамблей. С. Ф.

**71256. Концентрационная зависимость постоянной диффузии.** Канэко, Сайно (濃度依存性を有する擴散定数の取扱ひに關する一考察・金子曾政, 西能史郎), 工業化學雜誌, Koré kaaku dзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 4, 293—294 (япон.)

Критически рассмотрено решение ур-ния диффузии для случая, если постоянная диффузии зависит от конц-ии. Chem. Abstr., 1954, 48, № 17, 10407. К. Иноуэ.

**71257. Происхождение тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения атомов в ионных растворах.** Нигам (The origin of fine structures in X-ray absorption spectra of ionic solutions. Nigam Amar Nath), Proc. Phys. Soc., 1955, B68, № 7, 472—473 (англ.)

Автор приходит к выводу, что тонкая структура рентгеновских спектров поглощения атомов в ионных р-рах зависит от диэлектрич. постоянной. Теоретич. концепция автора подтверждается эксперим. результатами Вайнштейна и Кавешко (РЖХим, 1955, 42341). В. Э.

**71258. Ионная теория шлака.** Старонка (Teoria jonowa żużli. Staronka Andrzej), Hutnik (Polska), 1956, 23, № 3, 110—117 (польск.)

Обзор по ионной теории шлака и ее применению к изучению процессов взаимодействия металла и шлака. Обсуждена конструкция гальванич. элементов, в которых шлак используется в качестве электролита. Отмечено, что микроанизотропия шлака является основной причиной неприменимости теории идеальных ионных р-ров к шлакам. Библ. 32 назв. С. Ш.

**71259. Жидкая структура водных растворов азотной кислоты.** Уве-Берг (Liquid structure of aqueous nitric acid solutions. Owe Berg T. G.), Acta chem. scand., 1954, 8, № 3, 374—832 (англ.)

Рассчитана теплота испарения  $\text{HNO}_3$  (I)  $E_1$  из водн. р-ров I на основании температурной зависимости парц. давления пара I. Результаты представлены в виде таблиц и графика и выражены аналитически: при  $m > 1,5$   $E_1 = 16,8 - [16 / (m + 1)]$  ккал/моль, при  $m \leq 1,5$   $E_1 = 10,4$  ккал/моль ( $m$  — число молекул воды, приходящихся на 1 молекулу I). На основании полученных данных автор считает, что при  $m = 1,5$  в р-ре существует гидрат  $2\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Обсуждена структура этого и низших гидратов. Для  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  предложена структура, в которой молекула  $\text{H}_2\text{O}$  присоединена связью  $\text{N} \cdots \text{O}$ ; при этом рассматривается возможность существования орто-кислоты  $(\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_2$ . Предполагается, что моногидрат испаряется из р-ра в форме димера  $(\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_2$  за счет разрыва водородной связи, присоединяющей третью молекулу воды. И. Л.

**71260. Поведение смесей перекиси водорода и воды.**

Часть 2. Определение шкал рН. Митчелл, Уинн-Джонс (The behaviour of mixtures of hydrogen peroxide and water. Part 2. The determination of pH scales. Mitchell A. G. (Miss), Wynne-Jones W. F. K.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 12 1690—1697 (англ.)

Измерены потенциалы  $E$  стеклянного электрода в смесях  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , содержащих  $\text{HClO}_4$  (конц-ия  $\text{C}_{\text{HClO}_4}$  0,002—0,005 н.) и  $\text{NaClO}_4$  при ионной силе р-ра  $\mu = 0,1$ . В качестве электрода сравнения использован хлорсеребряный электрод. Для установления шкал рН в смесях  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  авторы полагают, что в этих смесях  $\text{HClO}_4$  полностью диссоциирована и рН равен отрицательному логарифму конц-ии к-ты. Стеклянный электрод пригоден

для измерения конц-ии водородных ионов в конц. р-рах  $\text{H}_2\text{O}_2$  и даже в чистой  $\text{H}_2\text{O}_2$ , так как дегидратация стеклянной поверхности хотя и вызывает изменение потенциала асимметрии, однако стеклянный электрод остается обратимым относительно ионов  $\text{H}^+$ , т. е. величина  $E + 0,05915 \lg \text{C}_{\text{HClO}_4}$  не зависит от  $\text{C}_{\text{HClO}_4}$ . Стандартные потенциалы  $E^0$  ( $\text{C}_{\text{HClO}_4} = 0,1$  при  $25^\circ$ ,  $\mu = 0,1$ ) в р-рах, содержащих 0; 22,65; 42,13; 60,10; 78,74 и 99,91%  $\text{H}_2\text{O}_2$  равны соответственно —0,1668, —0,2064, —0,2502, —0,3028, —0,3800 и —0,6358 в. Предыдущую работу см. J. Chim. Phys., 1952, 49, 97. С. Д.

**71261. О влиянии межмолекулярного взаимодействия на поведение растворов.** Каменецкая Д. С., Пробл. металловед. и физ. металлов, сб. 4, 1955, 92—102

Используя модель регулярного р-ра, автор дает термодинамич. расчет зависимости коэфф. активности (КА) от конц-ии и энергии смешения компонентов для бинарных систем  $f_A = \exp(x^2 V / kT)$ ,  $f_B = \exp((1-x)^2 V / kT)$ , где  $f_A$  и  $f_B$  — КА компонентов,  $x$  — конц-ия компонента В,  $V$  — энергия смешения. Введение энергии смешения, характеризующей межмолекулярное взаимодействие компонентов в регулярном р-ре, позволило автору вывести математич. зависимость т-ры кипения и т-ры замерзания р-ров теплоты растворения, ургности паров компонентов, распада р-ра в двух соприкасающихся р-рах или между фазами р-рителя от конц-ии и величины энергии смешения компонентов. В работе приведены также величины энергии смешения для ряда металлич. бинарных сплавов. Ю. Д.

**71262. Распределение противоионов в разбавленных растворах жестких сферических ионов макромолекул при отсутствии примеси соли.** Фудзита (剛体球高分子電解質の周りにおける對イオンの分布について・I. 添加のない場合・藤田博), 物性論研究, Буссейрон кэнкю, 1954, № 71, 21—45 (япон.)

На основании приближенного ур-ния Пуассона — Больмана определены величины электростатич. потенциального поля и вызванное им распределение противоионов в разб. р-рах жестких сферич. ионов полиэлектролита при отсутствии соли. Отмечена сильная тенденция противоионов группироваться вблизи макроиона даже при крайне низких конц-иях. Метод нулевого приближения приводит к хорошим результатам даже при высокой степени ионизации в случае потенциала распределения и к неправильным данным в случае распределения противоионов, кроме случая очень малой степени ионизации. Chem. Abstr., 1955, 49, № 18, 12087. Herry Leidheiser, Jr.

**71263. Кислоты и основания согласно современным представлениям.** Готье (最近の説による酸と塩基の反応性, Gautier I. A.), 化學と工業, Kaгаку то корё, 1954, 7, № 6, 229—233 (япон.)

Обзор кислотно-основной теории Бренстеда. Отмечено, что кислотность р-ра зависит от диэлектрич. постоянной р-рителя. Предложен способ определения основности и кислотности среды с применением соответственно индикатора — тринитробензола, и кислотных индикаторов — тимолового голубого и бромфенолового голубого. Chem. Abstr., 1954, 48, № 8, 4368; Zens. T. Garstensen.

**71264. Кислотность некоторых производных фенола.** Минэгиси, Нагакура (フェノール誘導体の酸としての解離について・峯岸安津子, 長倉三郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 9, 891—894 (япон.)

Определены на основании интенсивности поглощения в ближней УФ-области величины энергии и энтропии кислотной диссоциации производных фенола. Различия в кислотности орто-, мета- и парапроизводных фенола авторы объясняют с точки зрения резонанса, индукционного эффекта и образования внутримолекулярной водородной связи. Chem. Abstr., 1954, 48, № 21, 12520. Masaji Kubo



71265. Кислотно-основные реакции в недиссоциирующих растворителях. Уксусная кислота и диэтиламин в четыреххлористом углероде и хлороформе. Йерджер, Барроу (Acid-base reactions in non-dissociating solvents. Acetic acid and diethylamine in carbon tetrachloride and chloroform. Yerger Anne E., Barrow Gordon M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 17, 4474—4481 (англ.).

Исследованы в ИК-области спектра р-ции между  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (I) и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  (II) в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$  (III) в интервале конц-ий 1 0,008—0,3 М. На основании кривых оптич. плотности в зависимости от конц-ии II предложена структура ионных пар I и II. В р-ре III, наряду с взаимодействием растворенных ионов, наблюдается также взаимодействие с растворителем, что существенно меняет электронную структуру, по аналогии с триэтиламином (IV) и I (ЖХИм, 1956, 61136). Определены константы равновесия и сопоставлены с ранее полученными для IV в I. Отмечено значение р-рителя и структуры ионных пар для определения основности.

71266. Кислотно-основные реакции в недиссоциирующих растворителях: *n*-бутиламин и уксусная кислота в четыреххлористом углероде и в хлороформе. Йерджер, Барроу (Acid-base reactions in non-dissociating solvents *n*-butylamine and acetic acid in carbon tetrachloride and chloroform. Yerger E. Anne, Barrow Gordon M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6206—6207 (англ.).

Изучено на основании ИК-спектров поглощения равновесие р-ции *n*-бутиламина с 0,001 М уксусной к-той в четыреххлористом углероде и в хлороформе. Найден промежуточные соединения. Определены константы равновесия (*K*) р-ции в обоих р-рителях. В  $\text{CHCl}_3$  *K* *n*-бутиламина и пиридина соответственно равна: 600 и 60; в  $\text{CCl}_4$  2800 и 200 (см. пред. реф.).

71267. Влияние заместителя алифатического карбонильного соединения на константу диссоциации продукта присоединения. I. Константа диссоциации продукта присоединения бисульфита к метилацетилкетону. II. Константы диссоциации продукта присоединения бисульфита к алифатическим альдегидам и к  $\alpha$ -алкиламзамещенным ацетоуксусным эфирам. Синра, Исигава, Аран (脂肪族カルボニル化合物附加化合物の解離定数と構造との関係について. 第1報. 脂肪族メチルケトン類重硫酸ナトリウム附加化合物の解離定数について. 第2報. 脂肪族アルデヒド類並びにアセト酢酸エチルエステル類の重硫酸ナトリウム附加化合物の解離定数について. 新良安一郎, 石川光二, 荒井九朗). J. 日本化学雑誌, Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 7, 661—664, 665—667 (япон.).

I. Определена при 0° степень присоединения бисульфита к ацетону, метилэтилкетону, метилпропилкетону, метилацетилкетону, метилизоаминокетону, метилизокетону и пинаколину. Предложен метод для расчета кажущейся константы диссоциации, исходя из структуры алкильной группы.

II. В развитие предыдущей работы изучен продукт присоединения бисульфита к следующим соединениям: уксусному, этиловому, пропиловому, пальмитиновому, изовалериановому и изомасляному альдегидам, а также к ацетоуксусному эфиру и к его  $\alpha$ -метил-,  $\alpha$ -этил- и  $\alpha$ -изопропилпроизводным.

Chem. Abstrs., 1955, 49, № 9, 5084. T. Katsurai. 71268. Кондуктометрический метод определения ионизации моногалогеноуксусных кислот. Айвс, Прайор (The conductometric evaluation of the ionisation functions of the monohalogenoacetic acids. Ives D. G., Pryor J. H.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2104—2114 (англ.).

Измерением электропроводности  $\Lambda$  водн. р-ров фтор-, хлор-, бром- и иодуксусной к-ты в приборе, в котором полностью исключен поляризационный эффект, определена константа диссоциации  $K \cdot 10^{-5}$  в интервале 15—35° (через

каждые 5°), которая при 20° соответственно равна: 268,43; 139,44; 129,63 и 69,46. Рассчитаны изменения свободной энергии, энтальпии, энтропии и теплосмекости. Отмечено, что сольватация, сопровождающаяся ионизацией, контролируется интенсивностью поля, созданного атомом галонда, и является обратной функцией размера атома. Найдено, что степень ионизации изменяется симбатно величине  $-\Delta S$ .

M. C.

71269. Электрохимическое изучение этиламинодиуксусной кислоты. Вьель, Паскаль (Determination électrochimiques sur l'acide éthylolaminodiacétique. Vièles Pierre, Pascal Maurice), C. Acad. sci., 1955, 240, № 4, 436—438 (франц.).

Кондуктометрическим титрованием исследованы константы кислотности при конц-ии к-ты 0,00154 М, при этом конечная точка нейтрализации, соответствующая первой константе, очень отчетлива, а для второй — мало выражена. Определены из графика  $pK_1 = 2,7$  и  $pK_2 = 8,9$ . Экстраполяцией эквивалентной электропроводности в функции  $\sqrt{C}$  получены величины предельной электропроводности при 30°, когда величины полжизности ионов следующие:  $\Lambda_{H^+} = 374,7$ ,  $\Lambda_{Na^+} = 55,8$ ,  $\Lambda_{K^+} = 80,9$ . На основании полученных данных с учетом коэфф. активности ионов водорода вычислена при 30° величина  $pK_1 = 2,62$ , которая хорошо согласуется с величиной, найденной при потенциометрич. титровании. Ю. Т.

71270. Измерения удельной электропроводности с целью определения растворимости, главным образом, для случая растворов сульфата кальция (ангидрита). Маджин, Суэйлс (Specific conductivity measurements directly related to solubilities with special reference to calcium sulphate (anhydrite) solutions. Madgin W. M., Swales D. A.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 196—200 (англ.).

При помощи измерения электропроводности насыщ. р-ров и применяя эмпирич. ф-лу  $c = -0,0064 + 83,26 k_f + 10,630 k_f^2$ , где  $c$  — растворимость (вес. %),  $k_f$  — электропроводность при т-ре  $t$ , определены растворимость гипса и ангидрита при различных т-рах. Растворимость гипса: при 20° 0,2040; 30° 0,2073; 40° 0,2102; 50° 0,2048; ангидрита: 20° 0,287; 35° 0,243.

C. D.

71271. Экспериментальные исследования концентрации и температурной зависимости вязкости водных растворов сильных электролитов. Сообщение I. Растворы  $\text{KJ}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Каминский (Experimentelle Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wässriger Lösungen starker Elektrolyte. I. Mitteilung:  $\text{KJ}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen. Kaminsky Manfred), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 5, № 3-4, 154—191 (нем.).

Приведены измерения относительной вязкости ( $\eta'$ ) при т-ре 15—40° водн. 0,001—0,5 М р-ров электролитов  $\text{KJ}$  (I),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (II) и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (III) дифференциальным методом (Cox W. M., Wolfenden J. H., Proc. Roy. Soc. (London), 1934, A145, 475). Т-ра опыта поддерживалась постоянной с точностью  $\sim 0,002^\circ$ . Точность измерения  $\eta'$  — несколько сотых процента. Из эксперим. значений  $\eta'$  рассчитаны коэфф. A и B по ур-нию Джона и Дола (Jones G., Dole M., J. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, 2950)  $\eta' = \eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{C} + B\eta$ , где  $\eta_0$  — вязкость р-рителя,  $\eta$  — вязкость р-ра,  $\sqrt{C}$  — конц-ия (M). При этом коэфф. A хорошо согласуется с теоретич. значениями по Фолькенхагену, а коэфф. B увеличивается с ростом т-ры. Для р-ров III зависимость коэфф. B от т-ры линейна. Температурный коэфф. изменения  $\eta$  во всех случаях положителен и уменьшается от I к III. При расчете  $\eta'$  вводилась поправка на кинетич. энергию. Наблюдаемое увеличение  $\eta'$  р-ров сильных электролитов с ростом т-ры автор

объясняет разрушением структуры р-рителя и гидратацией ионов.

В. С.

71272. Плотность водных растворов фосфорной кислоты.

Измерения при 25°. Кристенсен, Рид (Density of aqueous solutions of phosphoric acid. Measurements at 25°C. Christensen J. H., Reed R. B.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 6, 1277—1280 (англ.)

Установлены соотношения состав — плотность р-ров  $H_3PO_4$  (I) в интервале 0—90% I по р-ру сравнения. Состав р-ра сравнения, после двукратного осаждения и сжигания  $MgNH_4PO_4$ , равен 35,700%. На основании кислотности состав р-ра сравнения равен 35,686%, а из плотности 35,878%, поэтому состав каждого р-ра корректировался на множитель 35,686/35,878. Определение плотности в пикнометре Гей — Люссака на 50 мл производилось при т-ре 24,921—24,962°; коэфф. объемного расширения для воды и пикнометра соответственно  $25 \cdot 10^{-6}$  и  $2,5 \cdot 10^{-5}$  мл/град. На основании эксперим. данных предложены два эмпирич. ур-ния для определения плотности в интервале конц-ий р-ров I 0—5 и 5—90%. Из эксперим. данных и при интерполяции эмпирич. ур-ний составлены подробные таблицы состав — плотность.

Ф. М.

71273. Плотность водных растворов фосфорной кислоты.

Измерения при 15—80°. Иган, Луфф (Density of aqueous solutions of phosphoric acid. Measurements at 15° to 80°C. Egan E. P., Luff B. B.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 6, 1280—1281 (англ.)

Рассчитаны при 15, 25, 40, 60 и 80° состав — плотность р-ров  $H_3PO_4$  (I) при конц-ии 0—35% I. Для расчетов использованы данные (см. пред. реф.). В расчетах применены ур-ния, описывающие парциальные молярные величины. Приведены подробные справочные таблицы. Ф. М.

71274. Кремневая кислота в водном растворе. Нарита (水溶液中のケイ酸に関する一見. 成田貴一), 日本化学雑誌, Нихон катэку дзэси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 4, 460—463 (япон.)

Изучено равновесие между ионной и молекулярной формами кремневой к-ты в водн. р-ре по изменению окраски в присутствии соли молибденовой к-ты. Отмечено, что колл. кремневая к-та не дает окраски. На основании полученных результатов разработан способ колориметрич. определения двуокиси кремния.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 22, 15630. Т. Katsurai

71275 Д. Ассоциация хлористого и бромистого таллия в водном растворе с точки зрения термодинамики. Андерсон (The thermodynamics of association of thallous chloride and bromide in aqueous solution. Anderson Edward Leonard, Jr, Doct. diss., State College Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2420 (англ.)

71276 Д. Увеличение растворимости неэлектролитов в присутствии солей с большими ионами. Берген (Salting in of nonelectrolytes by large ion salts. Bergen Robert Ludlum Jr, Doct. diss. Cornell Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2026 (англ.)

71277 Д. Изучение щелочных металлов. III. Электропроводность концентрированных растворов лития в метиламине при —23°. Янг (Alkali metal studies III. The conductance of concentrated solutions of lithium in methylamine at —23°C. Young II Archie R. Doct. diss. Univ. Pennsylvania, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 729 (англ.)

См. также: Растворимость 71126, 71129, 71133, 71138, 71146, 71155, 71160, 71161. Структура р-ров 70728, 70731, 71178, 71403. Твердые р-ры 70338, 70954, 70955, 70959, 71125, 71140. Расплавы 71135, 71139. Др. вопр. 71069

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

71278. Наблюдение электрокондуктивной конвекции в электролитах. Остроумов Г. А., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 29, № 4, 529—532

Качественно исследуется электрокондуктивная конвекция (ЭК), т. е. самопроизвольное механич. движение подвижной среды в электрич. поле при условии ее неоднородности в отношении уд. электропроводности (РЖФиз, 1955, 16793). Скорость  $v$  медленных движений (малое число Рейнольдса) пропорциональна диэлектрич. постоянной среды  $\epsilon$ , линейным размерам потока, разности уд. сопротивлений  $\rho$  в нем и уд. мощности проходящего тока и обратно пропорциональна динамич. вязкости среды. При быстрых движениях  $v^2$  пропорционален  $\epsilon$ , разности  $\rho$  и уд. мощности тока и обратно пропорционален механич. плотности среды. Первая серия опытов проводилась с маленьким сосудом с дистилл. водой, в котором создавалось горизонтальное поле плоского конденсатора. В пространство между обкладками пускалась струя конц. р-ра  $KMnO_4$ . При сообщении обкладкам разности потенциала различной полярности, а также переменной полярности промышленной частоты, струя испытывает одинаковые деформации, свидетельствующие о медленных или быстрых (турбулентных) движениях жидкости. Поскольку ЭК возможна и в газах, во второй серии опытов сделана попытка имитировать такой разряд в электролите: в том же сосуде создается разность потенциалов между вытекающей из капилляра каплей р-ра  $KMnO_4$  и удаленным вспомогательным электродом в дистилл. воде. При наложении электрич. поля из капли в разных направлениях вытекают многочисленные «лучи» электролита. Эти опыты показали, что граница раздела между р-ром и р-рителем не является гладкой. В третьей серии опытов в другом сосуде создавался плоский конденсатор с горизонтальными пластинками, заполненный подвижным несовершенным (электропроводным) двуслойным диэлектриком: внизу р-р  $KMnO_4$ , сверху чистая дистилл. вода. При наложении разности потенциалов из р-ра вытягиваются тонкие длинные нити, происходит самопроизвольное перемешивание жидкости. Опыты доказывают возможность ЭК и легкость ее осуществления при смешении электролитов с дистилл. водой.

Г. О.

71279. Термоэлектродвижущие силы термоэлементов. Мазур (Thermopotentials in thermocells. Mazur P.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 9, 700—702 (англ.)

Систематизируются и дискутируются результаты прежних расчетов термо-э. д. с. термоэлементов, основанных на применении термодинамики необратимых процессов (РЖХим, 1955, 3487, 3488, 9171). Рассматривается система из произвольного числа компонентов и вычисляется сначала однородный термоэлектрич. эффект, затем скачок потенциала на границе электролита и электрода, а также учитывается изменение потенциала в металле (электроды рассматриваются при разных т-рах). Развиваемая автором теория применяется к выводу соотношения между термо-э. д. с. термоэлемента и температурным коэфф. электро-движущей силы изотермич. ячейки, которая в упрощенном виде была найдена ранее (Reinhold H., Z. anorgan. Chem., 1928, 171, 181).

А. С.

71280. Исследование электродных свойств нонитовых мембран. Матерова Е. А., Кожакина Ф. А., Никольский Б. П., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 1, 105—110

Для изучения электродных свойств нонитовых мембран: вофатита М (слабоосновной анионит) (I) сульфокатионита СБС (II) и карбоксильного катионита КБ4 (III) — измерялась э. д. с.  $E$  элементов, состоящих из электродов  $Ag, AgCl | MCl, c = 0,1 M |$  мембрана  $| MCl, c = \text{перем.},$  а также насыщ. к. э., хлорсеребряного или стеклянного электродов ( $M = H, K$  или  $Na, c = \text{конц-ия}$ ). Ес-

ли мембрана ведет себя как хлорный электрод, то  $E_1 = E_0 - \theta \lg a_{\text{Cl}^-}$ , где  $\theta = 2,3 RT/F$ ,  $E_2 = 0$ , а  $E_3 = E_0 - 2\theta \lg a_{\pm \text{MCl}}$ , если как водородный, то  $E_1 = E_0 + \theta \lg a_{\text{H}^+}$ ,  $E_2 = E_0 + 2\theta \lg a_{\pm \text{MCl}}$ , а  $E_3 = 0$  (в случае и водородной и натриевой функции мембраны). Таким образом, измерение  $E_2$  и  $E_3$  позволяет определить свойства мембранного электрода. Показано, что в интервале  $c = 0,001 - 0,1 \text{ M}$  имеет хлорную, в интервале  $c = 0,005 - 0,3 \text{ M}$  — сульфатную функции. II обладает водородной функцией при  $c = 0,001 - 2,5 \text{ M}$ ; III обладает при  $c = 0,001 - 1,0 \text{ M}$  водородной и натриевой функциями. А. Г.

**71281. Потенциометрическое определение катионов и анионов с помощью коллоидных и протамино-коллоидных мембранных электродов с избирательной проницаемостью.** Грегор, Зольнер (The potentiometric determination of cations and anions with permselective collodion and protamine-collodion membrane electrodes. Gregor Harry P., Sollner Karl), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 5, 409—415 (англ.)

Избирательно проницаемые коллоидные мембраны применяются для определения активности (А) катионов. Избирательно проницаемые протамино-коллоидные мембраны, несмотря на некоторую проницаемость по отношению к катионам, использованы как мембранные электроды для определения А анионов. Определения А производились тремя различными методами с катионитовыми мембранами в р-рах  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и с анионитовыми мембранами в р-рах  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{KAc}$ . Показано, что коллоидные мембраны дают обратимые электроды по отношению к катионам щел. металлов в р-рах с концией 0,1 н. и ниже. Анионные коллоидные мембраны обладают не такой идеальной степенью ионной проницаемости, как катионные, но и они с успехом могут применяться для определения А различных анионов. Рассмотрен вопрос о возможности определения А ионов с помощью мембранных электродов в р-рах, содержащих 2 и более электроотнорно-активных иона. Е. М.

**71282. Свойства стандартных электродов для измерения pH.** Цуцун (pH測定用としての基準電極の特性について. 筒井清二), 電気試験所報告, Дэнки сикэнзё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1954, 18, № 2, 94—98, 98 (япон.)

В связи с проблемой измерения pH при производственных процессах определен температурный коэфф., температурный гистерезис и стабильность электродов  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (I),  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  (II),  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (III) и  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{O}$  (IV). Показано, что I является наилучшим вследствие наименьшего температурного коэфф. и наибольшей стабильности; II может быть использован до  $t$ -ры  $130^\circ$ , I — до  $120^\circ$ , III и IV — до  $80^\circ$ ; при изменении  $t$ -ры на  $30^\circ$  равновесное значение потенциала достигается для всех электродов через 30—40 мин. М. П.

**71283. Ошибки, обусловленные изменениями температуры при измерении pH стеклянным электродом.** Цуцун (ガラス電極によるpH測定の際の温度変化に起因する測定誤差について. 筒井清二), 電気試験所報告, Дэнки сикэнзё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1954, 18, № 9, 51—56 (япон.; рез. англ.)

Проанализированы ошибки, которые необходимо учитывать при температурной компенсации э. д. с. Е стеклянного электрода (СЭ) на основании учета изменений коэфф.  $RT/F$ , вызываемые следующими явлениями: 1) изменением pH внутреннего р-ра СЭ с  $t$ -рой; 2) неустойчивостью температурной характеристики асимметрии. потенциала; 3) различием в температурных характеристиках вспомогательных электродов, расположенных внутри и снаружи СЭ; 4) отклонением от  $(RT/F)$  коэфф. наклона кривой ( $E$ , pH). Результаты анализа этих ошибок сравнены с результатами измерений с применением продажных СЭ. Н. П.

**71284. Исследование зависимости между pH и кислотностью водных растворов серной кислоты, насыщенным сульфатом аммония.** Сигэно, Накаутти (硫酸飽和硫酸溶液におけるpHと酸度との関係. 西野幸太, 中内博二), 電気化学, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, 23, № 8, 392—394 (япон.; рез. англ.)

С помощью стеклянного электрода измерены pH р-ров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , насыщ.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при 20, 30, 60, 80 и  $108^\circ$  и при конц-ях (C)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от 0,01 до 10 вес. %. Установлена эмпирич. ф-ла  $\text{pH} = 1,48 + 0,0136 t - (0,98 + 0,00109 t) \lg C$  (где  $t$  —  $t$ -ра), справедливая при  $C \leq 2\%$ . Линейная зависимость pH от  $\lg C$  (при  $t = \text{const}$ ) простирается до  $C \sim 2\%$  до  $20^\circ$  и до  $C \sim 5\%$  при  $108^\circ$ . При больших C начинается отклонение pH от линейной зависимости в сторону меньших значений pH. А. В.

**71285. Изменение показаний стеклянного электрода при резких изменениях pH.** Дитеш, Дюбуиссон (Transient response of the glass electrode to pH step variations. Distèche A., Dubuisson M.), Rev. Scient. Instrum., 1954, 25, № 9, 869—875 (англ.)

Изучены быстроменяющиеся показания стеклянного электрода (СЭ) при очень быстром скачкообразном изменении pH; для этой цели применялся усилитель постоянного тока с двухламповой сбалансированной электрометрич. схемой в комбинации с осциллографом. Скорость изменения потенциала СЭ стремится к некоторой предельной величине при увеличении скорости изменения pH. Форма кривой, выражающей соответствие быстро зарегистрированных показаний СЭ скачкообразному изменению pH, близка к экспоненциальной кривой  $\exp(-at)$ , где  $t$  — время, а  $1/a \sim 30$  мсек. Описанная схема предлагается для физиологич. исследований. Н. П.

**71286. Вольт-потенциалы при образовании окисных пленок на кадмии.** Ланге, Редлейн (Voltanngen an CdO-Anlaufschichten. Lange E., Rädle in G.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 7-8, 704—710 (нем.)

Методом измерения контактной разности потенциалов (КРП) исследованы кинетика и механизм образования и роста окисных пленок на металлич. Cd из газовой фазы, т. е. система  $\text{Cd}|\text{CdO}|\text{O}_2$ . Сущность методики состоит в регистрации (конденсаторным методом Чисмана) изменения КРП во времени ( $\tau$ ) после зачистки поверхности Cd, а также в изучении зависимости КРП от  $t$ -ры при  $t = \text{const} = 20$  мин. При теоретич. интерпретации кинетики коррозии рассматриваются две возможные схемы электропроводности  $\text{CdO}$ , которая, согласно литературным данным, связана с движением избыточных ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и электронов: (А) избыточные ионы  $\text{Cd}^{2+}$  находятся в узлах решетки и возникают из-за недостатка ионов  $\text{O}^{2-}$ ; (В) избыточные ионы  $\text{Cd}^{2+}$  находятся в междоузлиях нормальной решетки  $\text{CdO}$ . В предположении, что слой  $\text{CdO}$  на границе с Cd насыщен ион. атомами Cd, термодинамич. анализ показывает, что в случае В скачок гальванич. потенциала ( $E_{1,2}$ ) на границе  $\text{Cd}|\text{CdO}$  (т. е.  $E_{\text{Cd}} - E_{\text{CdO}}$ ) должен быть положительнее, чем в случае А. На границе  $\text{CdO}|\text{O}_2$  скачок  $E_{2,3} = E_{\text{CdO}} - E_{\text{O}_2}$  не зависит от схем А и В и определяется равновесием  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$  (1). Процесс коррозии состоит в диффузии  $\text{Cd}^{2+}$  и электронов через слой  $\text{CdO}$  от границы  $\text{Cd}|\text{CdO}$  к границе  $\text{CdO}|\text{O}_2$  и в протекании р-ции (1) на границе  $\text{CdO}|\text{O}_2$ . Термодинамич. расчет в предположении, что благодаря большой электронной проводимости  $\text{CdO}$  электроны во всем слое  $\text{CdO}$  находятся в электрохим. равновесии, показывает, что в случае А падение потенциала в слое  $\text{CdO}$  ( $\Delta\phi_{\text{CdO}}$ ) составляет 1,17 в, а в случае В  $\Delta\phi_{\text{CdO}} = 0,78$  в. Практически измеряемая в вакууме КРП между Cd, пористым  $\text{CdO}$ , и чистым Cd ( $U_{\text{CdO/Cd}}$ ) может быть представлена в виде суммы 4-х скачков потенциала:  $U_{\text{CdO/Cd}} = \chi_1 - E_{2,3} - E_{1,2} -$



—  $\Delta\varphi_{\text{CdO}}$  ( $\chi$  — скачок  $\varphi$  на границе  $\text{Cd}|\text{вакуум}$ ), откуда следует основной вывод авторов о том, что при уменьшении толщины  $\text{CdO}$  (переход к более низким  $t$ -рам)  $\varphi_{\text{CdO}/\text{Cd}}$  должна изменяться в положительную сторону. Эксперим. данные подтверждают этот вывод. При переходе от 290 к 19°  $\varphi_{\text{CdO}/\text{Cd}}$  изменяется на 0,85 в. Для чистого  $\text{Cd}$  КРП с  $\text{Ag}$  составляет  $+0,32 \pm 0,01$  в, что хорошо согласуется с прежними измерениями. Эксперимент не позволяет пока сделать выбор между схемами  $\text{A}$  и  $\text{B}$ . Сопоставлены свойства систем  $\text{Cd}|\text{CdO}|\text{O}_2$  и  $\text{Zn}|\text{ZnO}|\text{O}_2$ . И. 3.

**71287.** Влияние расположения стенок электролитической ячейки на распределение тока. Хине, Йосидзава, Окада (Effect of the walls of electrolytic cells on current distribution. Hine Fumio, Yoshizawa Shiro, Okada Shinzo, J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 3, 186—193 (англ.).

Дан математич. анализ электр. поля в прямоугольной электролитич. ячейке с двумя плоскопараллельными электродами ( $\text{Э}$ ) при различном расстоянии  $\alpha$  между  $\text{Э}$  и различной их ширине  $\beta$ . Ради математич. упрощения отбрасывается влияние торцевых стенок ячейки (они отодвигаются в бесконечность) и не учитывается поляризация  $\text{Э}$ . Методом конформных преобразований вычислена общая сила тока, выраженная в долях от максим. тока, когда  $\beta = \gamma$  ( $\gamma$  — ширина ячейки) в зависимости от  $\beta$  и  $\alpha$  (при постоянном напряжении), а также распределение тока на лицевую и тыльную сторону  $\text{Э}$ . Приведен ряд числовых примеров для случаев, когда  $\alpha = \gamma$ , а  $\beta$  изменяется от 0,9495  $\gamma$  до 0,4981  $\gamma$ ; при этом доля тока, приходящегося на тыльную сторону  $\text{Э}$ , изменяется от 2,52 до 25,06% от общего тока. Для этих же случаев графически показано распределение тока по поверхности  $\text{Э}$ , в частности величина краевого эффекта. Построена обобщенная универсальная диаграмма, позволяющая определить общую силу тока (в % от максимального) и распределение тока на лицевую и тыльную стороны  $\text{Э}$  в очень широком диапазоне значений  $\alpha$  и  $\beta$  при постоянном напряжении. При малых  $\alpha$  доля тока на тыльную сторону  $\text{Э}$  весьма мала, даже когда щель между стенкой ячейки и краем  $\text{Э}$  широка (т. е.  $\beta$  мала). При больших  $\alpha$  нагрузка на тыльную сторону  $\text{Э}$  значительна и быстро возрастает с уменьшением  $\beta$ . В. М.

**71288.** Бромсеребряный электрод как 1; 2-кратный электрод. Нагель (Die Silberbromidelektrode als 1; 2-fache Elektrode. Nagel Kurt, Z. Elektrochem., 1955, 59, № 7—8, 696—703 (нем.).

Проанализированы термодинамич. и кинетич. особенности электрода  $\text{Ag}|\text{AgBr}$  ( $\text{Э}$ ), рассматриваемого как 1; 2-кратный  $\text{Э}$  (РЖХим, 1955, 5342). Двумя возможными электродными р-циями являются:  $\text{Ag}^+(\text{м}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{р-р})$  ( $\alpha$ ) и  $\text{Ag}^+(\text{м}) + \text{Br}^-(\text{р-р}) \rightarrow \text{AgBr}(\text{тв.})$  ( $\beta$ ). Помимо них возможны в р-ре обратимая р-ция  $\text{Ag}^+(\text{р-р}) + \text{Br}^-(\text{р-р}) \rightleftharpoons \text{AgBr}(\text{тв.})$  ( $\gamma$ ). Подробно разобраны различные претельные случаи кинетики  $\text{Э}$ , отличающиеся замедленностью р-ций  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$  и характеризующиеся в связи с этим либо диффузионным контролем (по ионам  $\text{Ag}^+$ , или  $\text{Br}^-$ , или и  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$ ), либо так называемой реакционной поляризацией (см. ссылку выше), связанной с замедленностью протекания  $\gamma$  при полном торможении  $\beta$ . Для случаев, когда это возможно (незаторможенная р-ция  $\gamma$ ), построены теоретич. стационарные поляризационные кривые. Эксперим. изучение  $\text{Э}$  в 1  $M$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с различными конц-иями ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  дает результаты, согласующиеся в основном с расчетами, основанными на применении принципа независимого наложения р-ций  $\alpha$  и  $\beta$ . Измерялись как стационарные поляризационные кривые, так и кривые  $I = I(\tau)$  или  $\Delta\varphi = \text{const}$  и  $\varphi = \varphi(\tau)$  при  $I = \text{const}$  ( $\tau$  — время). При некоторых условиях удается

наблюдать непосредственно р-цию  $\gamma$ , идущую, в согласии с теорией, в диффузионном слое на некотором расстоянии от  $\text{Э}$ : в р-ре образуется характерный туманообразный «шлейф» из твердого  $\text{AgBr}$ . Это явление наблюдается и при катодной поляризации. И. 3.

**71289.** Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. I. Методы расчета сдвига потенциала разряда ионов за счет энергии смещения при образовании сплава. Полукаров Ю. М., Горбунова К. М., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 3, 515—521 (рез. англ.).

Рассматриваются способы расчета сдвига потенциала разряда ионов металлов, являющегося результатом взаимодействия компонентов при образовании сплава. Величина сдвига может быть рассчитана как непосредственно из термодинамич. данных, так и из данных по изменению свободной энергии, полученных путем измерения изменений упругости пара компонентов в данной системе или из данных по э.д.с. соответственно построенной цепи. Показано, что необходимые для расчета значения величин энергии смещения компонентов могут быть найдены также из данных экспериментально построенных диаграмм равновесия для сплавов, дающих непрерывный ряд твердых р-ров. Ю. П.

**71290.** Изучение различных модификаций амальгамы натрия. Часть 5. Наблюдения за распределением натрия в ртути при образовании и разложении амальгамы. Осуги, Иноуэ, Имаи (ナトリウム・アマルガムの諸種の形態に関する研究・第5報・永和時並びに解凍時の濃度分布について・大杉彰, 井上嘉雄, 今井重和), 電気化学 論文集, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, 23, № 3, 129—132 (япон.; рез. англ.).

Изучено распределение конц-ии амальгамы ( $\text{A}$ ) и глубина ее распространения в  $\text{Hg}$ -катод при электролизе ( $\text{Э}$ ) в зависимости от диаметра трубки, служившей электролизером, и плотности тока или времени  $\text{Э}$ . Распределение конц-ии было неравномерным лишь в начале, когда на поверхности катода образовывались группы кристаллов. Распределение конц-ии  $\text{A}$  в том случае, если  $\text{A}$  находится на поверхности  $\text{H}_2$ , подобно распределению, наблюдаемому при  $\text{Э}$ . Авторы объясняют наблюдаемые явления диффузией  $\text{A}$  в  $\text{Hg}$  и различием в поверхностном натяжении между  $\text{A}$  и  $\text{H}_2$ . Так как конц-ия  $\text{A}$  в электролизере различна по глубине, то это затрудняет обсуждение результатов по кинетике разложения  $\text{A}$  на основании измерения кол-ва выделившегося  $\text{H}_2$ . Часть 4 см. РЖХим, 1956, 46337. Г. В.

**71291.** Анодное растворение меди. I. Механизм реакции в концентрированных растворах фосфорной кислоты. Лафорт-Кансер (Dissolution anodique du cuivre. I. Mécanisme en solution d'acide phosphorique concentré. Lafort Gue-Kantzer D., m-me), J. chim. phys. et. phys.-chim. biol., 1955, 52, № 4, 314—322 (франц.).

Для исследования механизма анодного растворения  $\text{Cu}$  в 4—20 н.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  проведена серия измерений на горизонтальном перфорированном  $\text{Cu}$ -аноде ( $\text{I}$ ) с защищенной снизу поверхностью, под которым на расстоянии 3 мм располагался второй такой же электрод ( $\text{II}$ ), служивший добавочным электродом сравнения. Измерения производились в атмосфере  $\text{N}_2$  без перемешивания. Исследовались кривые зависимости поляризующего тока ( $I$ ) от времени ( $t$ ) при постоянном потенциале  $I$  ( $\varphi_1$ ), кривые зависимости  $\varphi_1$  от  $t$  при  $I = \text{const}$ , зависимость потенциала  $\text{II}$  ( $\varphi_2$ ) от  $t$  во время поляризации  $\text{I}$  и ход изменения «истинного» перенапряжения:  $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ . Анализ опытных данных позволяет разделить весь интервал изученных  $I$  на несколько областей. При  $I < 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup> анодное растворение  $\text{Cu}$  является первичным процессом, причем суммарная р-ция ( $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e$ ) протекает в 2 стадии:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$  (быстрая) и  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}^+$  (медленная). При  $I > 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup> и малых конц-иях с опытными данными лучше всего согласуется предположение, что суммарной р-цией

является  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$ . Предположение о первичной р-ции окисления анода (РЖХим, 1956, 493) также не полностью исключено. Наконец, при больших  $I$  параллельно с выделением кислорода за р-цией  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$  следует р-ция  $\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CuOH}^+$ , делающая возможным процесс электрополировки в р-рах  $\text{H}_2\text{PO}_4$ . И. З. 71292.

**Разностный эффект на алюминии при растворении в плавиковой и соляной кислотах.** Страуманис, Ван (The difference effect on aluminum dissolving in hydrofluoric and hydrochloric acids. Straumanis M. E., Wang Y. N.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 6, 304—310 (англ.).

По ранее разработанной методике (Straumanis M. E., Chen P. C., J. Electrochem. Soc., 1951, 98, 351) измерялся разностный эффект ( $\Delta$ ) на Al при 25° в р-рах HF (0,05—2,0 н.) и HCl (0,1—2,0 н.). В отдельных опытах измерялся стационарный потенциал ( $\phi$ ) Al. В р-рах HF при увеличении конц-ии  $\phi$  сдвигается в отрицательную сторону (в 4 н. HF  $\phi = -1,23$  в по п. в. э.); при всех конц-иях  $\Delta$  имеет положительный знак; величина  $\Delta$  не зависит от конц-ии и пропорциональна плотности тока  $I$  вплоть до  $I = 60 \text{ ма/см}^2$ :  $\Delta = KI$  ( $K = 5,34 \text{ мм}^2/\text{см}^2 \text{ мин ма}$ ). В р-рах HCl, где  $\phi$  более положителен и поверхность окислена, величина  $\Delta$  также не зависит от конц-ии, но знак  $\Delta$  при  $I$  до 5—10 ма/см<sup>2</sup> положительный, при более высоких  $I$   $\Delta$  становится отрицательным; зависимость  $\Delta$  от  $I$  экспоненциальная. По мнению автора, положительный  $\Delta$  может служить мерой поляризуемости металла при анодной поляризации. Предполагается ур-ние, учитывающее, что измеряемый  $\Delta$  является результатом наложения как положительного, так и отрицательного эффекта, причем положительный эффект называется сдвигом  $\phi$  в положительную сторону, а отрицательный эффект — работой новых катодов, появляющихся в результате разрушения окисной пленки при анодной поляризации. Рассчитанные по ур-нию значения  $\Delta$  для Al в HCl хорошо совпадают с найденными на опыте.

**Об измерении высоких анодных потенциалов в концентрированном растворе.** Эпельбуэн, Бруйе, Фроман (Sur la mesure de fortes tensions anodiques en solution concentrée. Epelboin I., Broüillet Ph. Froment M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1956., 53, № 1, 85—92 (франц.).

Обсуждается механизм электрополировки металлов в конц. р-рах (РЖХим, 1954, 28599; 1955, 3515) и описываются методы измерения диффузионной ( $U_d$ ), омич. ( $R$ ) и адсорбционной ( $U_c$ ) составляющих анодного потенциала. Рассматриваются результаты измерения  $U_d$ ,  $R$  и  $U_c$  при электрополировке Al и Cu в различных конц. р-рах, водн. и безводн., и обсуждается роль наличия и структуры адсорбционного слоя анонов на поверхности электрода в создании большого анодного потенциала и его значение для процесса электрополировки.

**Об анодном поведении сплавов палладия с никелем.** Ключко М. А., Медведева З. С., Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, 26, 82—90.

Изучались э. д. с., электродные потенциалы и анодное поведение сплавов Pd и Ni. Результаты сопоставлялись с диаграммой состояния. Сплавы готовились в индукционной печи в токе азота. Э. д. с. сплавов измерялись для 15 сплавов по всему ряду конц-ий в 1 н. р-рах  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{NiCl}_2$  в атмосфере  $\text{N}_2$ . Кривые (состав, э. д. с.) имеют плавную форму, характерную для электрохим. свойств непрерывного ряда твердых р-ров. Сняты анодные поляризационные кривые для чистых Pd и Ni, а также для 17 сплавов в 1 н.  $\text{HNO}_3$  и 1 н. HCl. В 1 н.  $\text{HNO}_3$  сплавы, содержащие до 28 вес. % Pd, растворимы под током, а остальные сплавы, так же как и Pd, пассивны. В 1 н. HCl сплавы

всех составов, а также чистые Pd и Ni анодно растворимы. Проведено анодное растворение чистых Pd и Ni в 9 сплавов в 1 н. HCl. Исследованы анодные выходы по току, шламообразование, продукты электролиза. Установлено, что зависимость изученных свойств от состава сплавов Pd и Ni соответствует изменению этих свойств в непрерывном ряду твердых р-ров, которые образуют между собой Pd и Ni.

**Зависимость между окраской и некоторыми характеристиками анодных пленок на Ta.** Торризи (Relation of color to certain characteristics of anodic tantalum films. Torrisi A. F.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 4, 176—180 (англ.).

Исследовалось анодное окисление Ta высокой степени чистоты при 0°—200° и напряжениях 5—500 в. Для определения толщины анодных пленок (АП) использовались весовой и оптические методы. Показано, что произведение напряжения формирования АП и абс. т-ры электролита является постоянным для определенной толщины АП. При постоянном напряжении при более высокой т-ре образуются более толстые АП. Три оптич. метода дают хорошее совпадение при определении толщин АП, тогда как весовой метод дает более низкие значения. Р. А.

**Образование анодных окисных пленок на катодах.** Вермиллиа (Formation of anodic oxide films on cathodes. Vermilyea D. A.), J. Electrochem. Soc., 1954, 101, № 8, 389—392 (англ.).

В продолжение работы автора (РЖХим, 1954, 18721) изучалось образование окисных пленок на Ta методом измерения емкости ( $C$ ) в р-рах 2%-ной  $\text{HNO}_3$  и 2%-ной NaOH. Между  $1/C$  и потенциалом Ta-электрода наблюдается линейная зависимость не только при анодной, но и при катодной поляризации, что свидетельствует об образовании окисной пленки и при катодной поляризации.

**Электродлитическое вентильное действие.** Спасева Нада, Годишен зб. филос. фак. Ун-т Скопје. Природно-матем. одд., 1953, 6, № 4, 1—15 (макед.; рез. нем.).

При наложении напряжения (2,1 в и больше) на ячейку с W-анодом и Pt-катодом наблюдается быстрое (3—4 сек.) постепенно замедляющееся снижение силы тока, сопровождающееся покрытием анода очень тонкой окисной пленкой. При напряжении до 6,1 в пленка бесцветна, при более высоких напряжениях — окрашена. Проводимость анода полностью восстанавливается при кратковременном промывании в р-ре NaOH. Вентильное действие однажды сформированного анода сохраняется при длительном контакте с воздухом. Природа и конц-ия электролита ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) влияет на скорость формовки и на величину начальной силы тока. По характеру окраски идентифицированы  $\text{WO}$  (бесцветный),  $\text{WO}_2$ ,  $\text{W}_2\text{O}_5$ ,  $\text{W}_6\text{O}_{14}$  и  $\text{W}_5\text{O}_{16}$ . Образование  $\text{WO}_2$  не наблюдается до 60 в. Толщина пленки ( $d$ )  $\text{WO}_2$  составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ . Наибольшей емкостью обладает анод, покрытый пленкой  $\text{WO}$  (25,95  $\mu\text{ф/см}^2$ ), наименьшей — анод, покрытый  $\text{W}_5\text{O}_{16}$  (4,49  $\mu\text{ф/см}^2$ ). Относительные толщины пленок ( $d/\epsilon$  — диэлектрич. постоянная) имеют порядок  $10^{-6} \text{ см}$ . Если W, покрытый окисной пленкой, использовать как катод, то вентильное действие не наблюдается; пленка постепенно восстанавливается. Вентильное действие не наблюдается также при погружении сформированного сухого W-анода в Hg, но вновь наблюдается при перенесении анода в электролитич. ячейку.

**Влияние местных коррозионных токов на потенциал железа.** Юлиг (Effect of local-action currents on the iron potential. Uhlig Herbert H.), Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1954, 40, № 5, 276—285 (англ.).

Обсуждаются ранее опубликованные данные по зависимости стационарного потенциала (СП) Fe-электрода от конц-иионов  $\text{Fe}^{2+}$ , pH и других факторов. По мнению автора, характер зависимости СП от pH определяется силой местных

коррозионных токов и величиной анодной поляризации. Предложены ур-ния для зависимости СП от конц-ии  $\text{Fe}^{2+}$  и pH, а также для зависимости скорости растворения Fe от pH, которые правильно описывают поведение Fe-электрода при различных pH.

В. Л.

**71299. Изотопный обмен и процессы перегруппировки на поверхности серебра.** Герисер, Тисчер (Isotopenaustausch und Umlagerungsvorgänge in Silberoberflächen. Gerischer Heinz, Tischer Ragnar P.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 10, 819—827 (нем.)

В продолжение работы (Gerischer H., Vielstich W., Z. Elektrochem., 1952, 56, 380) исследовалась кинетика быстрой начальной и медленной последующей стадий изотопного обмена между поверхностью моно- и поликристаллич. Ag-электродов и р-рами ионов  $\text{Ag}^+$ , меченными радиоактивным изотопом  $\text{Ag}^{110}$ . Оценена скорость быстрой стадии в 0,1 M р-рах перхлората, нитрата и цианида Ag ( $1-10 \text{ мд/см}^2$ ), причем эта скорость уменьшается при анодной поляризации Ag. На основании измерения постепенного нарастания активности Ag-электродов во времени при длительном пребывании в р-ре, содержащем ионы радиоактивного Ag, авторы приходят к выводу, что медленная стадия изотопного обмена связана с перегруппировками атомов на поверхности Ag-кристаллов, вызываемыми диффузией атомов в поверхностных слоях. Это подтверждается постепенным уменьшением емкости двойного слоя Ag-электродов во времени. Для поверхностных перегруппировок на требуется действия локальных элементов; так «грубая» поверхность Ag, полученная катодным восстановлением слоя  $\text{AgCl}$ , очень быстро сглаживается даже при наложении небольшой катодной поляризации, т. е. в условиях, исключающих возможность действия локальных элементов. Показано, что кол-во  $\text{Ag}^{110}$ -выделяющегося из р-ра на поверхности Au- и Pt-электродов, не зависит от конц-ии ионов  $\text{Ag}^+$  в интервале 0,1—0,001 M. См. также РЖХим, 1956, 9458. И. З.

**71300. Прибор для регистрации импеданса при электрохимических измерениях.** Шен, Мель, Герисер (Ein Gerät zum Registrieren von Impedanzen bei elektrochemischen Untersuchungen. Schön Josef, Mehl Wolfgang, Gerischer Heinz), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 3, 144—146 (нем.)

Описан метод регистрации быстрых изменений импеданса электролитич. ячейки, происходящих в течение секунд. Емкостная и омич. компоненты регистрируются раздельно. Приведена схема прибора для работы в пределах частот от 50 гц до 10 кгц с максим. погрешностью 5%. Прибор применялся для измерения уменьшения емкости двойного слоя Ag-электрода после предварительной катодной поляризации при различных потенциалах; уменьшение емкости происходило, главным образом, в течение 10 сек. (см. пред. реф.). Д. Л.

**71301. Определение параметров при изучении перенапряжения.** Морли, Уэтмор (Determination of parameters in overpotential studies. Morley H. B., Wetmore F. E. W.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 3, 359—363 (англ.)

Проведено сопоставление поляризационных кривых (ПК), кривых заряжения (КЗ) и кривых спада (КС) потенциала, полученных при исследовании перенапряжения водорода на Ag в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Показано, что КС, измеренные после выключения тока по достижении постоянного значения  $E$  при заряжении током большой плотности, можно совместить с КС, измеренными от меньших исходных значений  $E$  (относящихся к заряжению токами меньшей плотности), простым сдвигом КС по оси времени ( $t$ ). Время  $\theta$ , которое необходимо прибавить к  $t$  для обеспечения совпадения данной КС с КС, относящейся к некоторому условному исходному значению  $E$ , выбрано критерием для оценки КС. Выведены ур-ния для ПК, КЗ и КС на основе

$\theta$ ; эти ур-ния сопоставлены с соответствующими известными ур-ниями электрохим. кинетики. Г. Ф.

**71302. Механизм выделения водорода на теллуровом катоде в соляной кислоте.** Аммар, Авад (Mechanism of hydrogen evolution at tellurium cathodes in hydrochloric acid. Ammar I. A., Awad S. A.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 3, 182—186 (англ.)

Изучалось перенапряжение ( $\eta$ ) водорода на Те-катоде в 0,005—5 н. HCl при 30°. Наклон ( $b$ ) кривых ( $\eta, \lg i$ ) зависит от конц-ии HCl ( $C$ ); для  $C > 1$  н.  $b \approx 0,06$ , для  $C \leq 1$  н. кривые состоят из двух линейных участков с наклонами  $b_1 \approx 0,04$  и  $b_2 \approx 0,090-0,115$  в. При  $C < 0,1$  н. и  $i = \text{const}$   $\eta$  не зависит от  $C$ . При  $C > 0,1$  н.  $\eta$  растет с увеличением  $C$ . Добавка  $\text{LaCl}_3$  повышает  $\eta$  при постоянных  $i$  и  $C$ . По мнению авторов, полученные результаты свидетельствуют об отсутствии специфич. адсорбции  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}^+$  и объясняются для  $C < 0,3$  н. элементарным электрохим. механизмом (ЭЭМ) (Bockris J. O'M., Potter E. C., J. Electrochem. Soc., 1952, 99, 169), связанным с замедленным протеканием р-ции образования молекул  $\text{H}_2$  из ионов  $\text{H}^+$  и адсорбированных атомов H, а для  $C > 0,3$  н. в области низких  $i$  — двойственным электрохимически-каталитическим механизмом с замедленным протеканием двух различных стадий с близкими скоростями. Для области более высоких  $i$  при  $C > 0,3$  н. предполагается замедленный разряд или ЭЭМ. Г. Ф.

**71303. Анализ поляризационных кривых при одновременном выделении водорода и никеля.** Рейзер, Фишер (Eine Analyse der Stromspannungskurve bei gleichzeitiger Abscheidung von Wasserstoff und Nickel. Reiser H. J., Fischer H.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 9, 668—672 (нем.)

Исследовалось совместное катодное выделение  $\text{H}_2$  и Ni из р-ра 1M  $\text{NiCl}_2 + 1$  н. HCl на Ni-электроде при 20—50°. Полулогарифмич. кривые зависимости суммарного тока ( $I$ ) от потенциала ( $\phi$ ) сравнивались с рассчитанными по аналитич. данным таким же кривыми для тока по  $\text{H}_2$  ( $i_{\text{H}_2}$ ) и тока по Ni ( $i_{\text{Ni}}$ ), а также с поляризационными кривыми выделения Ni и  $\text{H}_2$ , непосредственно измеренными в р-рах, в которых не протекали р-ции разряда соответственно  $\text{H}^+$  ( $i_{\text{H}^+}$ ) или  $\text{Ni}^{2+}$  ( $i_{\text{Ni}^{2+}}$ ). При комнатной т-ре кривые ( $\lg I, \phi$ ) достаточно близки к кривым ( $\lg i_{\text{H}_2}, \phi$ ), Ni осаждается с низким выходом по току, а кривые ( $\lg i_{\text{H}_2}, \phi$ ) лежат отрицательнее, чем кривые ( $\lg i_{\text{H}_2}, \phi$ ). С ростом т-ры выход по току Ni растёт, а кривые ( $\lg i_{\text{H}_2}, \phi$ ) сдвигаются в отрицательную сторону. Кривые ( $\lg i_{\text{Ni}}, \phi$ ) и ( $\lg i_{\text{Ni}^{2+}}, \phi$ ) при комнатной т-ре имеют одинаковый наклон; небольшое различие в значениях  $\phi$  для этих кривых уменьшается в присутствии антракиновой к-ты (I) и почти исчезает с ростом т-ры в р-рах с I. В то же время добавка I не изменяет положения кривых ( $I, \phi$ ). Полученные результаты показывают, что при одновременном выделении  $\text{H}_2$  и Ni  $\phi$  Ni-электрода графически огрещается р-цией выделения  $\text{H}_2$ , причем эта р-ция сильно зависит от р-ции выделения Ni, так как Ni катализирует р-цию рекомбинации атомов H. Влияние р-ции выделения  $\text{H}_2$  на осаждение Ni значительно слабее; небольшие различия между кривыми ( $\lg i_{\text{Ni}}, \phi$ ) и ( $\lg i_{\text{Ni}^{2+}}, \phi$ ) связаны, по-видимому, с выделением гидроксида Ni на поверхности электрода, обедненной ионами  $\text{H}^+$  при их разряде. Г. Ф.

**71304. Изучение электролиза с применением переменного тока.** II. Электролиз раствора HCl. Сибата (交研究・第2報・塩酸水溶液の交流電解について・柴田茂雄の雄), 日本化学雑誌, Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 11, 1223—1226 (япон).



извест-  
Г. Ф.  
ном ка-  
mechanism  
hydro-  
J. Ele-  
гл.)  
е-катод  
( $\eta$ ,  $I_g$ )  
= 0,06 а,  
х участ-  
в. При  
> 0,1 н.  
ышает  $\eta$   
ученные  
ецифич.  
< 0,3 н.  
(Воск-  
с., 1952,  
ем р-ции  
ирован-  
ких  $i$  —  
и меха-  
зличных  
и более  
длитель-  
Г. Ф.  
однове-  
й э.р.,  
curve bei  
Nickel.  
rochem.,

не  $H_2$  и  
роде при  
суммар-  
расчине-  
ыми для  
поляри-  
непосред-  
ротекали  
[ $i_2$  ( $i_{H_2}$ )]  
о близки  
выходом  
нее, чем  
току  $Ni$   
ательную  
омнатной  
эличие в  
присут-  
с ростом  
изменяет  
ты пока-  
 $H_2$  и  $Ni$   
ей выде-  
от р-ции  
рекомби-  
 $H_2$  на  
различия  
по-види-  
поверхности  
де.

Г. Ф.  
перемена  
та (安  
柴田茂漢  
J. Chem.  
1223—

Осциллографическое исследование электролиза 1 н. HCl с Pt-электродами с применением переменного тока (50 гц). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 39820.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 15, 10096. T. Katsurai. 71305. Поведение электродов в среде расплавленных солей. Пьонтелли, Штерихейм, Франчини (Comportement d'électrodes en milieu de sels fondus. Piontelli Roberto, Sternheim Gunther, Francini Maurizio), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 10, 1301—1303 (франц.)

В продолжение исследований перенапряжения ( $\eta$ ) в расплавленных солевых средах (РЖХим, 1956, 22103, 22104, 42831, 61163) получены анодные и катодные поляризационные кривые для твердого Mg-электрода в расплаве 35 вес. %  $MgCl_2$  + 47 вес. %  $KCl$  + 18 вес. %  $NaCl$  при 550° и для твердого Al-электрода в расплаве 70 вес. %  $AlCl_3$  + 30 вес. %  $NaCl$  при 220°, вплоть до плотностей тока ( $i$ ) порядка 1 а/см<sup>2</sup>. Обе ветви поляризационной кривой сливаются в одну прямую, обусловленную почти целиком омич. падением напряжения в расплаве. Аналогичная картина наблюдалась в случае жидкого Al-электрода в криолитном расплаве; при  $i = 2$  а/см<sup>2</sup> возможная величина  $\eta$  не превышала нескольких мВ. Пассивность, как правило, наблюдается в случае наличия загрязнений, особенно, следов воды или окисных пленок на металлах из-за недостаточного предохранения их от контакта с воздухом. Пассивность может иметь место и в чистых расплавах, напр. в случае системы:  $Ni$  (тв.) |  $NiCl_2$  +  $KCl$  при 740°, однако ввиду отсутствия на  $Ni$ -электроде твердой пленки даже в этом случае  $\eta$ , связанное с замедленностью разряда-ионизации, ничтожно мало.

И. З.

71306. Теоретические основы нового метода исследования ингибирования коррозии. Джуелл (A theoretical basis for a new method of investigation corrosion inhibition. Jewell James G.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 4, 198—205 (англ.)

При использовании модели электрохим. коррозии металлов (Müller W. J., Trans. Electrochem. Soc., 1939, 76, 167; Cuvr. V., Z. Elektrochem., 1939, 47, 297), разрабатывается метод оценки ингибирующего действия на основе электрохим. измерений. Выводится основное неравенство  $|di_1/dx| \leq (|d\phi/dx|)/(d\phi/di_3 + W)$ , где  $i_1$  — суммарный ток на катодных участках, равный току коррозии,  $x$  — конц-ия ингибитора (И),  $\phi$  — потенциал растворяющегося металла,  $W$  — сопротивление между поверхностью металла и концом сифона, ведущего к электроду сравнения,  $i_3$  — ток поляризации от внешнего источника. ( $di_1/dx$ ) представляет собой дифференциальную меру эффективности И. Поскольку в присутствии И и при увеличении его конц-ии ток коррозии должен уменьшаться, то защита будет хорошей, если ( $di_1/dx$ ) оказывается большой отрицательной величиной. Все величины в правой части неравенства доступны опытным определению и позволяют оценить эффективность в-ва, использованного в качестве катодного И. Неравенство получено при допущении, что И не влияет на анодный процесс и что адсорбция, а также действие И, не зависят от потенциала. Отмечается, что это неравенство не может быть использовано для оценки действия анодных И.

Е. М.

71307. Дальнейшее изучение анодной коррозии свинца в растворах  $H_2SO_4$ . Ландер (Further studies on the anodic corrosion of lead in  $H_2SO_4$  solutions. Lander J. J.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 1, 1—8 (англ.)

Исучалась анодная коррозия Pb в р-рах  $H_2SO_4$  при различных постоянных значениях потенциала  $\phi$  при помощи описанной автором ранее методики (J. Electrochem. Soc., 1951, 98, 213, 220). Скорость коррозии (СК) определялась по убыли веса металла, а также из кривых зависимости силы тока от времени по закону Фарадея в 1, 10, 30 и 40%-ных р-рах  $H_2SO_4$  вблизи

обратимого  $\phi$  системы  $PbO_2/PbSO_4$  при комнатной т-ре, 30 и 50°. Показано, что СК растет с разбавлением р-ра и повышением т-ры. На кривой зависимости СК от  $\phi$  в 30%-ной  $H_2SO_4$  при комнатной т-ре, снятой в области  $\phi$  от -0,134 до +1,30 в (против  $Hg/Hg_2SO_4$ -электрода), имеется резкий максимум вблизи -0,95—1,025 в. Положение максимума не зависит от конц-ии  $H_2SO_4$ , а величина его растет с разбавлением  $H_2SO_4$ . Выше обратимого  $\phi$  системы  $PbO_2/PbSO_4$  СК очень мала. По данным рентгеновского анализа, основными продуктами коррозии при  $\phi$  ниже 0,95 в являются  $PbO$  и  $PbSO_4$ , вблизи  $\phi = 1,025$  в —  $PbSO_4$ ,  $PbO$ ,  $Pb_2O_3$ , при 1,025—1,1 в —  $PbSO_4$ ,  $PbO_2$ , выше 1,1 в —  $PbO_2$ . Автор приходит к выводу, что первой стадией коррозионного процесса (ниже  $\phi = 0,95$  в) является р-ция  $Pb + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2e$ . Неустойчивая при низких  $\phi$   $PbO_2$  разлагается, взаимодействуя с  $H_2SO_4$ , и переходит в  $PbO$  и  $PbSO_4$ . Резкое повышение СК вблизи  $\phi = 1,025$  в связано с началом р-ции в твердой фазе:  $Pb + PbO_2 = 2PbO$ . Между 1,025 и 1,1 в  $PbO_2$  переходит в  $PbSO_4$  со скоростью, которая определяется диффузией  $H_2SO_4$ . Выше 1,1 в СК резко падает благодаря образованию защитного слоя  $PbO_2$ . С точки зрения изложенного представления рассматривается коррозия Pb и возможность повышения его коррозионной устойчивости в различных условиях эксплуатации Pb-аккумуляторов.

И. К.

71308. Изучение сопротивления различных типов сухих элементов. Гликсман, Морхаус (Resistance studies on various types of dry cells. Glicksman Richard, Morehouse C. K.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 6, 273—278 (англ.)

Разработан осциллографич. метод измерения мгновенного спада напряжения при замыкании элемента (Э) или мгновенного нарастания напряжения при размыкании Э, с помощью которого определялось внутреннее сопротивление  $R$  сухих Э типа Лекланше и  $HgO|p-p KOH|Zn$  и влияние  $R$  на их работу. Показано, что  $R$  Э типа Лекланше уменьшается с увеличением отбираемого тока  $i$  и становится постоянным при  $i > 200$  ма. Предположено, что уменьшение  $R$  связано со снятием пленки (типа водородного или окисного слоя) с Zn-электрода при увеличении  $i$ .  $R$  Э типа  $HgO|p-p KOH|Zn$  остается постоянным при  $i = 5—200$  ма. Падение напряжения Э типа Лекланше во времени при разряде постоянным током связано не с увеличением  $R$  во время работы (омич. падение мало по сравнению с полным падением напряжения), а с изменением pH электролита, изменением в составе поверхности  $MnO_2$ -электрода и диффузионными эффектами на нем. Измерением напряжения Э типа  $MnO_2|p-p MgBr_2|Mg$  при размыкании и замыкании Э, а также при увеличении и снижении нагрузки показано, что окисная или хроматная пленка на Mg-электроде вызывает значительные колебания потенциала, так как обладает значительным сопротивлением.

Д. К.

71309. Исследования по полярографии с контролируемым капанием ртути. I. Аппаратура и скорость вытекания ртути из капельного электрода. Ясумори (滴下同期装置を用いるポーログラフ法の研究. 第1報. 装置及び滴下極における水銀の流量について. 安盛善一), 電気化学 丹波 かがく, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, 23, № 11, 578—582 (япон.; рез. англ.)

Испытана аппаратура для синхронизации капания Hg. Капли Hg отрезаются от капилляра при помощи механич. импульсов, контролируемых мултивибратором. Скорость вытекания Hg при контролируемом капании меньше, чем при естественном. В дифференциальной полярографии колебания тока, связанные с ростом капли, могут быть устранены только путем применения конденсаторов. Дифференциальная полярография с аппаратурой для синхронизации капания была использована для опре-

деления ацетальдегида (I) в присутствии  $O_2$  и  $Na^+$ . Волна I имеет форму пика, высота которого почти пропорциональна конц-ии I.

**71310. Полярографические потенциалы полувоины. V. Потенциалы полувоины галлия. Мицка** (Polarografick: pulvlnové potenciály. V. Pulvlnové potenciály galia. Mička Karel), Chem. listy, 1956, 50, № 1, 43—45 (чеш.)

При помощи описанного ранее метода (РЖХим, 1954, 39313) найдены следующие значения  $E_{1/2}$   $Ga(3+)$  (в в, по насыщ. к. э.):  $1 M NH_3 + 1 M NH_4Cl$  —1,58;  $0,1 M KCl$  —1,10;  $1 M KCl$  —1,23;  $0,1 M NH_4F$  —1,38;  $0,05 M Na_2SO_4$  —1,21;  $0,1 M KNO_3$  —1,12. В шел. р-рах  $Ga(3+)$  не дает волны восстановления. Наиболее четкая волна наблюдается в аммиачных р-рах, однако в этом случае  $i_d$  возрастает при сдвиге  $E$  в отрицательную сторону. В небуферных р-рах волна  $Ga(3+)$  сопровождается выделением водорода. На осциллографич. кривых ( $dV/dt, V$ ) наблюдаются катодный и анодный зубцы. Сообщение IV, см. РЖХим, 1956, 15727. Р. Zuman

**71311. Осциллографическое исследование деполаризующего действия ионов трехвалентного лантана. Предварительное сообщение. Трейндл** (Oscillografický výskum depolarizačných účinkov lantanitých ionov. Predbežné zdenie. Treindl L.), Chem. listy, 1956, 50, № 1, 154 (словац.)

На осциллографич. кривых ( $dV/dt, V$ ), в 0,2—1  $M$   $KJ$  при рН 6,4—6,8 в присутствии  $LaCl_3$  наблюдаются обратимые зубцы, исчезающие в присутствии многовалентных анионов. Отмечается, что упавшие капли  $Hg$  не соединяются на дне электролизера. Р. Zuman

**71312. Катализ полярографического восстановления перекиси водорода соединениями железа в разбавленных растворах серной кислоты. Поспишил** (Katalýza polarografické redukce peroxydu vodíku sloučeninami železa v prostředí zředěné kyseliny sírové. Pospišil Zdeněk), Chem. listy, 1953, 47, № 1, 33—42 (чеш.), Сб. чехосл. хим. работ, 1953, 18, № 3, 337—349 (англ.; рез. русск.)

Полярографич. волна  $Fe^{3+}$  в присутствии  $H_2O_2$  возрастает благодаря окислению ионов  $Fe^{2+}$ , которое, по Габеру и Вейсу, протекает по р-циям:  $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH$  (1) и  $Fe^{2+} + OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$  (2). Зависимость  $i_{пр}$  от конц-ии  $H_2O_2$  (0— $6 \cdot 10^{-2} M$ ) в 0,5  $M$   $H_2SO_4$  нелинейная как в отсутствие, так и в присутствии акрилонитрила (0,2—0,5  $M$ ), который добавлялся для подавления р-ции (2). Измерена зависимость  $i_{пр}$   $Fe^{3+}$  в присутствии  $H_2O_2$  от периода капания. Из этих данных с помощью теории кинетич. токов Коутецкого (РЖХим, 1953, 8270) вычислена константа скорости р-ции (1) ( $k$ ). В пределах ошибок опыта  $k$  согласуется со значениями, приведенными в литературе, а также с величинами, вычисленными из скорости возрастания  $i_{пр}$   $Fe^{3+}$  после добавления  $H_2O_2$  к р-ру, содержащему  $Fe^{2+}$  в 0,5  $M$   $H_2SO_4$ . Показано, что приближенное решение задачи (Брдичка, Wiesner, Věstník Král. České Společnosti Nayk, Trída mat.-přirodověd., 1943, № 18, 1) дает удовлетворительное совпадение с экспериментом при использовании видоизмененного представления о толщине реакционного слоя и при больших скоростях р-ции, но при малых скоростях дает ошибочные результаты. С. Ж.

**71313. Исследование скорости рекомбинации щавелевой кислоты на капельном ртутном электроде. Кута** (Studium rychlosti rekombinace kyseliny šavelové na rtuťové kapkové elektrodě. K u t a J a r o s l a v), Chem. listy, 1955, 49, № 10, 1467—1475 (чеш.)

В 0,1  $M$  фосфатном или цитратном буферном р-рах при рН 2—3 и в 0,01—0,1  $n$ .  $HCl$  щавелевая к-та (I) не дает полярографич. волны. При конц-ии  $KCl > 1 n$ . появляется отчетливая волна I (РЖХим, 1955, 42700).

При данном рН высота волны пропорциональна конц-ии I. В 0,1—1  $n$ .  $MgCl_2$  при рН  $\sim 2$  волна I ниже, чем в р-рах  $KCl$ , плохо выражена и сдвинута в отрицательную сторону. При добавлении  $KCl$  волна I становится отчетливой. Волна I отчетлива также в р-рах  $NH_4Cl$  высокой конц-ии. В р-рах, содержащих ионы  $SO_4^{2-}$ , волна I сдвинута в отрицательную сторону. В 0,04  $M$  буферном р-ре (БР) Бриттона — Робинсона, содержащем 2,7  $n$ .  $KCl$ , волна I снижается при увеличении рН от 2 до 4,8. Зависимость  $i_{пр}$  от рН имеет форму деформированной кривой диссоциации слабых к-т, соответствующей  $pK' 3,7$ . Волна очень растянута из-за недостаточной буферной емкости р-ра. При увеличении конц-ии БР (рН 4,5) волна I перестает расти при отношении конц-ии БР и I 20:1 ( $10^{-2} M$  I). В этих условиях рН вблизи электрода сохраняется постоянным, несмотря на трату  $H^+$ -ионов. В 0,2  $M$  БР, содержащем 2,7  $n$ .  $KCl$ , высота волны I не зависит от рН до рН 3. При более высоких рН волна снижается и исчезает при рН  $> 5,8$ . При рН  $< 3$   $i_{пр}$  пропорционален  $\sqrt{h}$  и соответствует двух-

электронному процессу. При рН  $> 5$   $i_{пр}$  не зависит от  $h$ .  $E_{1/2} = -1,39$  в при рН 2,4 и  $-1,556$  в при рН 4,4 (насыщ. к. э.). При более высоких рН  $E_{1/2}$  не зависит от рН. Температурный коэфф.  $i_{пр}$  при рН 2,7 равен 2,2%, а при рН 5,2 5%. Диэтиловый эфир I восстанавливается при более положительных  $E$ , чем I. На осциллографич. кривых ( $dV/dt, V$ ) при низких рН I дает катодный и анодный зубцы; катодный зубец с ростом рН снижается. Предполагается, что волна I соответствует двухэлектронному восстановлению недиссоциированных молекул I, возникающих при рекомбинации анионов I с протонами вблизи электрода. Константа скорости рекомбинации, вычисленная по ур-ням Коутецкого (РЖХим, 1955, 18404) равна  $5,5 \cdot 10^7$  л/моль сек (0,2  $M$  БР + 2,7  $n$ .  $KCl$ , 20°). Рассмотрены причины различий между полученными результатами и литературными данными (Флорианович Г. М., Фрумкин А. Н., Докл. АН СССР, 1951, 79, 997). Р. Zuman

**71314. Полярографическое поведение фталевой кислоты и некоторых ее сложных эфиров. Рыволова, Гануш** (Polarografické chování kyseliny ftalové a některých jejích esterů. Ryvolová Anna, Hanuš Vladimír), Chem. listy, 1956, 50 № 1, 46—53 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 4, 853—861 (нем.; рез. русск.)

Фталевая к-та (I) восстанавливается при рН 2—4,5, образуя одну волну, высота которой снижается с ростом рН; эта волна исчезает при рН  $> 4,5$ . В присутствии многовалентных катионов (в достаточной конц-ии) наблюдаются еще две волны (вторая при рН 3,5—6,0, третья при рН 5—8,5), высота которых также понижается с ростом рН. В условиях, когда высота этих волн составляет лишь незначительную часть общей высоты волны, высота этих волн не зависит от высоты столба  $Hg$ . При восстановлении (В) монобензильного эфира I наблюдаются две волны, соответствующие первой и второй волнам I. Вторая и третья волны I и также вторая волна монобензильного эфира I приблизительно вдвое выше, чем первая волна. У диэтилового эфира I при рН 2—4 наблюдается волна В, зависящая от рН, при рН 7 появляется еще одна волна (4-электронная). Первая волна свободной к-ты, моноэфира и волна диэфира в кислой среде обусловлены В катиона, вторая волна I, а также вторая волна кислого эфира отвечает В недиссоциированной формы, третья волна — В одновалентного аниона I. Константы скорости рекомбинации ( $k_p$ ) рассчитаны описанным ранее способом (РЖХим, 1954, 14311). При  $t = 2,7$  сек. в буферных р-рах, содержащих 0,05  $M$   $CaCl_2$ , найдены следующие значения

Реакция	$pH_{\text{дис}}$	$pK'$	$k_p$
K-та $\{ \text{AH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AH}_2$	2,9	5,17	$1,4 \cdot 10^7$
$\{ \text{A}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AH}^-$	5,3	6,9	$2,2 \cdot 10^8$
Эфир $\text{AR}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ARH}$	3,55	5,62	$2,7 \cdot 10^7$

P. Zuman

71315. Влияние строения на полярмографическое поведение. Часть 1. Потенциалы депаризации производных реактива Жирара-Т. Янг (The effect of structure upon polarographic behaviour. Part I. The depolarisation potentials of Girard-T compounds. Young J. R.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1516—1522 (англ.).

В буферных р-рах, содержащих 50% этанола, сняты полярмограммы производных реактива Жирара-Т (ПЖ) различных диалкилдикетон. Установлено, что при  $pH < 6,0$  волны ПЖ раздваиваются: суммарный  $i_d$  имеет максимум. значение при  $pH$  5—7. Расчет  $n$  по ур-нию Ильковича из  $i_d$  показал, что  $n = 0,6$ —1,4. Доказано, что низкие значения  $n$  (теоретич.  $n = 2$ ) обусловлены неполным образованием ПЖ и нахождением части кетона в свободном виде.  $E_{1/2}$  волн изменяется нелинейно с  $pH$ :  $d(-E_{1/2})/d(pH)$  уменьшается с ростом  $pH$ . Зависимость  $[E, \lg i_d(i_d - i)]$  представляет собой прямую, коэф. наклона которой несколько превышает 0,059 в и не зависит от  $pH$ . Сравнение  $E_{1/2}$  ПЖ кетон с разветвленными и неразветвленными алкилами указывает на конкурирующее влияние стерич. фактора (затрудняющего восстановление ПЖ при переходе от вторых к первым) и изменения поляризации связи  $C=N$  (восстановление соединений с неразветвленными алкилами затрудняется из-за эффектов индукции и сверхсопряжения). См. также Prelog, Häfliger, Helv. chim. acta, 1949, 32, 2088. С. М.

71316. Образование гидроксиламинов в ходе восстановления динитробензолов и особенности поведения  $n$ -динитробензола. Холлек, Шмидт (Die Hydroxylaminbildung im Zuge der Reduktion der Dinitrobenzole und die Sonderstellung des  $p$ -Dinitrobenzols. Holleck Ludwig, Schmidt Hermann), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 1, 56—63 (нем.).

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1954, 46173) исследовано полярмографич. поведение и проведены сравнительные электролизы (ПЭ) на большом ртутном катоде (БРК) трех изомерных динитробензолов:  $o$ -(I),  $m$ -(II) и  $p$ -(III), а также спектрофотометрически и полярмографически прослежена кинетика их восстановления гидроксиламином (IV). I дает две волны в щел. среде. Кулонометрия I во время ПЭ для  $i_d$  первой волны дала  $n = 4$ , что соответствует восстановлению I в  $o$ -гидроксиламинитробензол (V); это доказано также идентичностью полярмографич. поведения продукта ПЭ I и синтетически приготовленного V. Найдено, что I восстанавливается в щел. среде избытком IV до V по р-ции 1-го порядка. При восстановлении II вторая  $\text{NO}_2$ -группа не оказывает влияния на восстановление первой (РЖХим, 1956, 9086); образующееся при ПЭ II гидроксиламинопроизводное быстро превращается в азоксисоединение. Полярмограммы III в щел. среде имеют две волны ( $n' = 2$  и  $n'' = 6$ ). На БРК наблюдаются 3 волны ( $n = 2$ ; 2 и 4). Полярмограммы, снятые в ходе ПЭ (при  $i_d$  первой волны), показывают появление и увеличение третьей промежуточной волны (ПВ). ПВ наблюдается также на полярмограммах при повышении т-ры. Показано, что первая волна III отвечает его обратному восстановлению с  $n = 2$  в хиноидный стабильный

ион  $[\text{O}_2\text{N}=\text{R}=\text{NO}_2]^{2-}$  (VI), который восстанавливается дальше (в гидроксиламинитробензол (VII)) очень медленно, так что на капельном электроде его волна (соответствующая ПВ III на БРК) может наблюдаться лишь при повышении т-ры, ускоряющей течение процесса. При хим. р-ции III с IV также сначала образуется VI и лишь затем VII. Кулонометрия III в ходе ПЭ при  $i_d$  первой волны дает  $n = 4$ , причем кривая ( $i_d, t$ ) вследствие малой скорости процесса  $\text{VI} + 2e \rightarrow \text{VII}$  более растянута, чем в случае I. С. М.

71317. Пути реакций и промежуточные продукты при восстановлении динитробензолов на ртутных электродах. Холлек, Шмидт (Reaktionswege und Zwischenprodukte bei der Reduktion der Dinitrobenzole an Quecksilberelektroden. Holleck Ludwig, Schmidt Hermann), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 10, 1039—1044 (нем.).

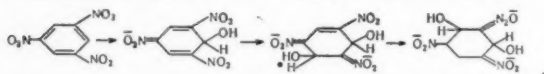
В продолжение работы (см. пред. реф.) показано, что при электролизе (Э)  $o$ -динитробензола (I) при постоянном потенциале  $E = -1,2$  в (насыщ. к. э.) на стационарном Hg-электроде при  $pH$  12 сила тока  $i$  уменьшается по закону  $i = i_0 10^{-0,024t}$ . Путем интегрирования кривой ( $i, t$ ) и кулонометрич. определения найдено  $n = 12,6$  электронов, что соответствует восстановлению I до  $o$ -фенилендиамина (II). Из полярмографич.  $i_d$  получено  $n = 11$  (по ур-нию Ильковича). Обе волны I в процессе Э снижаются (первая быстрее). Из конц. р-ров получен II. Фиолетовое окрашивание р-ра в начале Э и изменение соотношения высот волн показывают, что промежуточным продуктом восстановления I является  $o$ -гидроксиламинитробензол (III). При электролизе III и  $o$ -нитроанилина появляется волна с  $E_{1/2} = -0,45$  в, отвечающая образованию  $o$ -нитрозоанилина. Спектр поглощения (СП) р-ра частично восстановленного I, состоит из СП I, II и III. При электролизе  $p$ -динитробензола (IV) при  $-1,8$  в и  $pH$  12  $n = 12,6$  (из полярмографич.  $i_d$   $n = 10$ ). В процессе Э снижается волна IV и появляются 3 новые волны; показано, что первая ( $E_{1/2} = -0,5$  в) отвечает  $p$ -нитрозоанилину, вторая ( $E_{1/2} = -0,9$  в) —  $p$ -нитроанилину и третья ( $E_{1/2} = -1,1$  в) —  $p$ -гидроксиламинитробензолу. При Э  $m$ -динитробензола (V) в щел. р-ре при  $-1,35$  в  $n \sim 7$ . Кривая ( $i, t$ ) не соответствует р-ции 1-го порядка. Обе волны V при Э снижаются. Показано, что первичные продукты восстановления V претерпевают быстрые изменения. Заметные кол-ва  $m$ -гидроксиламинитробензола удается накопить лишь при Э V в р-ре, содержащем 0,1% камфоры, которая замедляет вторичные р-ции. При Э V возникают азопроизводные. С. Ж.

71318. Восстановление ароматических нитросоединений на ртутном капельном катоде. III. Образование и электрохимическое поведение ацинитрогрупп в  $sim$ -тринитробензоле. Холлек, Перрет. IV. Исследования замещенных  $m$ -нитробензолов. Шмидт, Холлек (Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen an der Quecksilbertropfkathode. III. Die Bildung und elektrochemische Auswirkung von Acinitrogruppen im  $s$ -Trinitrobenzol. Holleck Ludwig, Perret Georg. IV. Untersuchungen an substituierten  $p$ -Dinitrobenzolen. Schmidt Hermann, Holleck Ludwig), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 2, 114—119; № 6, 531—533 (нем.).

III. В продолжение работ (РЖХим, 1956, 9086, 9480) исследовано полярмографич. поведение и сняты УФ-спектры  $sim$ -тринитробензола (I). В кислых средах до  $pH < 3,2$  дает одну волну с  $n = 12$ , соответствующую восстановлению всех групп  $\text{NO}_2$  в группы  $\text{NHON}$ . До  $pH < 0,8$  наблюдается вторая волна дальнейшего восстановления с  $n = 6$ . При  $pH$  4,7 волна I начинает разделяться на три ступени. При  $pH > 9,7$  р-р I (обратно) краснеет и 3-я



ступень полярограммы начинает уменьшаться. При дальнейшем увеличении pH уменьшается также 2-я ступень, а при сильно отрицательных потенциалах ( $> -1,0$  по насыщ. к. э.) появляется небольшая новая (4-я) волна. Такое поведение I с ростом pH объяснено последовательным переходом групп  $\text{NO}_2$  I в ацидформу, причем восстанов-



лению ацидформ соответствует 4-я волна. Из зависимости  $i_d$  волн от pH рассчитаны последовательные константы. образования трех ацидосоединений (347; 18,2 и 2,5). Показано, что в щел. среде в спектрах I появляется широкая полоса поглощения, занимающая промежуток от УФ-до видимой красной области.

IV. Исследовано полярографич. поведение *п*-динитробензолов с различными заместителями в кольце. Найдено, что 2,5-динитротолуол ведет себя точно так же, как и незамещ. *п*-динитробензол (*п*-I), т. е. первичным продуктом его восстановления (с *п* = 2) является хиноидный ион (см. пред. реф). *п*-Динитротолуол (II) вследствие стерич. факторов, препятствующих образованию хиноидных структур у продуктов его восстановления, напоминает скорее *м*-I, чем *п*-I. Наличие четырех групп  $\text{CH}_3$  в II сдвигает  $E_{1/2}$  его волн в отрицательную сторону. Поведение 2,5-динитрофенола (III) напоминает поведение *о*-I. Показано, что у III в первую очередь восстанавливается  $\text{NO}_2$ -группа в положении 5; это облегчается кислотной диссоциацией гидроксильной, происходящей даже в умеренно кислой среде. Последнее подтверждено спектрами поглощения (УФ-и видимыми), снятыми в р-рах с различными pH. 2,5-динитроанилин, который в отличие от III не может диссоциировать, дает волны, аналогичные *п*-I. Указано, что введение заместителей в ядро *м*-I и *о*-I не изменяет их полярографич. поведения. С. М.

71319. Полярографическое исследование бипиридинов. Залан, Линнелл (Polarographic studies on the bipyridines. Zahlan Antoine B., Linnell Robert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6207—6208 (англ.)

Трудность восстановления возрастает в ряду 4,4', 2,4', 2,3', 2,2' и 3,3'-бипиридин (буферные р-ры с pH 4—13); 4,4'-бипиридин дает две волны. Для первой волны  $E_{1/2} = -0,88$  в при pH 4 (насыщ. к. э.); график  $\lg [i/(i_d - i)]$ ,  $\phi$  — прямая линия с наклоном 0,060 в. Коэфф. диффузии при предположении об одностепенном процессе (*n* = 1) равен  $0,64 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек при pH 4,6 и *t* = 25°. Температурный коэфф. первой волны равен 2,5% (16—31°). Для второй волны, повидимому, также *n* = 1, но график  $\lg [i/(i_d - i)]$ ,  $\phi$  нелинеен. 2,2'-бипиридин дает небольшую предволну, высота которой не зависит от конц-ии (адсорбция продукта р-ции), и еще две волны. Для этих волн значения  $i_d$  не пропорциональны конц-ии. Волны исчезают при добавлении  $\text{FeSO}_4$  (комплексобразование). 2,4'- и 2,3'-бипиридины дают отчетливые первые волны и неотчетливые вторые. Волна 3,3'-бипиридина очень близка к волне иона  $\text{H}^+$ . Для анализа смесей бипиридинов рекомендуется применять ацетатный буферный р-р (pH 4—5). 2,2'-бипиридин определяется спектрофотометрически в виде комплекса с  $\text{Fe}(2+)$ , 4,4'-бипиридин из высоты первой волны. 2,4', 2,3' и 3,4'-бипиридины определяются в сумме после вычитания поправки на 4,4'-бипиридин. С. Ж.

71320. Полярографическое изучение гетероциклических соединений. Сообщение II. Кислородные производные хиноксалина. Сообщение III. Алкил- и оксалькилпроизводные хиноксалина. Фурлани (Ricerche polarografiche su sostanze eterocicliche. Nota II. Derivati

ossigenati della chinossalina. Nota III. Alchil- ed ossialchilderivati della chinossalina. Furlani Claudio), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 12, 1646—1685 (итал.). II. В продолжение работы (Сообщение I см. РЖХим, 1956, 12502) изучено полярографич. восстановление (B) 2-окси-(I), 2,3-диметокси-(II), 1,4-диметил-2,3-дикето-1,2,3,4-тетрагидро-(III) и 2,3-диоксихиноксалина (IV) в водн. буферных р-рах. При pH 1,8—12,6 I образует одну двухэлектронную диффузионную волну, подобно хиноксалину (V) (см. ссылку выше), но при более отрицательных  $E$  (при pH 0  $E_{1/2} = -0,320$  в). Конечный продукт В — дигидрооксихиноксалин, что подтверждено выделением последнего после кулонометрич. В I. Коэфф. диффузии I  $5,75 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек<sup>-1</sup> (вычислен по ур-нию Ильковича). Одинаковое полярографич. поведение I и V, имеющих разное строение гетероциклич. колец (I во всей изученной области pH существует в кетонной форме), объяснено близким характером В разных систем двойных связей в I и V. На В II затрачивается 4 электрона. II образует две волны: одну — в кислой и другую — в щел. среде при более отрицательных  $E$ , чем V (для первой волны при pH 0  $E_{1/2} = -0,678$  в), что объяснено: различным механизмом В II в кислой и щел. среде. Как показано изучением УФ-спектра, при разных pH II существует только в одной форме. Конечный продукт В в щел. среде — 2,3-диметокситетрагидрохиноксалин. Различное полярографич. поведение аналогично построенных II и V автор объясняет индуктивным влиянием  $\text{OCH}_3$ -групп в II, что приводит к возникновению положительного заряда на атомах С в положениях 2 и 3, усилению электроотрицательности атомов N в положениях 1 и 4 и изменению поляризации двойных связей гетероциклич. кольца. III дает в кислой среде одну четырехэлектронную волну в  $E_{1/2} = -1,116$  в по схеме:  $\text{III} + 4e + 4\text{H}^+ \rightarrow 1,4\text{-диметил-2,3-диоксихиноксалин}$ . В щел. среде образуется другая двухэлектронная волна с  $E_{1/2} = -1,625$  в по схеме:  $\text{III} + 2e + 2\text{H}^+ \rightarrow 1,4\text{-диметил-2-окси-3-кето-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин}$  (или 1,4-диметил-2,3-диокси-1,4-дигидрохиноксалин). Существование III только в одной форме подтверждено УФ-спектрами при различных pH. Для IV определены спектрофотометрически рK 9,75 и 12,3. Полярографич. поведение IV подобно поведению III: в кислой среде IV дает одну четырехэлектронную (подтверждено кулонометрически) диффузионную волну с  $E_{1/2} = -0,750$  в при pH 0; в щел. среде образуется другая диффузионная волна при более отрицательных  $E$ , чем первая. Вторая волна соответствует двухэлектронному полярографич. В; однако при кулонометрич. В в щел. среде затрачивается 4 электрона. Это объяснено тем, что при В IV в щел. среде на капельном электроде образуется дигидродиксидхиноксалин (VI), который стабилизируется в форме невосстанавливающегося двухвалентного аниона; в случае кулонометрич. В промежуточно возникающий VI дегидрируется до I, который далее восстанавливается с затратой еще 2 электронов. Такой ход процесса подтвержден микрокулонометрич. В IV.

III. Изучено полярографич. поведение 2,3-диметилхиноксалина (VII), подметилата VII (VIII), ди-N-окси VII (IX) и 2-(*D*-арабо)-тетраоксидбутил-хиноксалина (X). Введение алкильных или оксалькильных групп в пиазиновое кольцо V не изменяет заметно полярографич. поведение. VII и X восстанавливаются обратимо аналогично V, затрачивая 2 электрона и давая соответствующие дигидропроизводные. Во всей области pH (1,72—12,82) VII дает одну диффузионную двухэлектронную волну с  $E_{1/2} = -(0,346 - 0,061 \text{ pH})$  в; при pH < 2 волна разделяется на две, что связано, по-видимому, с промежуточным образованием семихинона. В кислой среде наблюдается также вторая, частично кинетич. волна, высота которой меньше высоты первой волны и изменяется с pH. Высота первой волны строго пропорциональна конц-ии VII, а высота второй волны примерно пропорциональна конц-ии VII. X дает во всей области pH одну диффузионную двух-

электронную волну с  $E_{1/2} = -(0,275 + 0,064 \text{ pH}) \text{ в'}$  в кислой среде появляется вторая, частично кинетич. волна. Результаты полярографии, изучения VII и X подтверждены кулонометрическим В. Полярография. поведение VIII примерно соответствует поведению подметилата V (см. РЖХим, 1956, 12502). В кислой среде (катионная форма VIII) образуется одна двухэлектронная волна с  $E_{1/2} = -0,165 \text{ в}$  при pH 0, высота которой пропорциональна конц-ии VIII. В щел. среде (VIII как псевдооснование) первая волна уменьшается и при pH 10 исчезает, имеется вторая волна,  $E_{1/2}$  которой изменяется с pH крайне неравномерно, высота волны пропорциональна конц-ии VIII. Провес В VIII в щел. среде в значительной мере необратим. IX получена окислением VII в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  посредством  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $60^\circ$ , 2 часа), т. пл.  $190^\circ$  (из хлф.). При В IX дает сперва VII, а затем дигидропроизводное и соответственно этому образует две волны: первую — четырехэлектронную по схеме:  $\text{IX} + 4\text{e} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{VII} + 2\text{H}_2\text{O}$  и вторую — двухэлектронную, частично кинетич., по схеме:  $\text{VII} + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \rightarrow 1,4\text{-дигидро-2,3-диметилхиноксалин}$ . При pH > 5 обе волны сливаются в одну шестизлектронную волну с  $E_{1/2} = -0,208 \text{ в}$  при pH 0. В кислой среде второй волне предшествует адсорбционная волна. Л. Я.

71321. Восстановление соли тетразолия. Ямбор (Reduction of Tetrazolium Salt. J a m b o r B.), Nature, 1954, 173, № 4408, 774—775 (англ.)

При полярографическом восстановлении хлористого трифенилтетразолия (I) при pH < 6 образуется бесцветный продукт; в более щел. среде продуктом восстановления является красный формазан. Это поведение объясняется различной зависимостью от pH окислительно-восстановительных потенциалов, соответствующих восстановлению разных атомов азота в I. Чистый р-р I на свету превращается в некоторое в-во, которое не восстанавливается до формазана. В сильно щел. средах (pH > 10) I спонтанно превращается в формазан в отсутствие восстановителей и без освещения. А. В.

71322. Восстановление некоторых летучих хлоридов в условиях электрического разряда. Гутман (Die Reduktion einiger flüchtiger Chloride unter den Bedingungen der elektrischen Entladung. G u t m a n n V.), Monatsh. Chem., 1955, 86, № 5, 765—766 (нем.)

При помощи описанной ранее (РЖХим, 1955, 45713, 51706) методики изучено восстановление  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{SbCl}_5$  в безэлектродном электрич. разряде в водородо-при 6 м.рт. ст. На стеклянных стенках разрядной трубки соответствующие металлы выделяются сначала в виде прочно пристающего металлического зеркала, затем на нем вырастают большие кристаллы металлов. В металлах в виде незначительной примеси содержатся соответствующие хлориды, от которых можно освободиться нагреванием продуктов р-ции в вакууме. При восстановлении  $\text{VCl}_4$  образуется в основном  $\text{VCl}_3$ . Ю. Е.

71323 Д. Изучение процесса обмена между поверхностными атомами железа и его ионами в растворе системы саморастворяющаяся сталь — кислота. Виноградова Л. П. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. гос. пед. ин-т, М., 1955

См. также: Электроосаждение металлов 72312—72314, 72319, 72320, 72324—72326, 72329, 72330, 72332—72336, 72339, 72340, 72344, 72350, 72352, 72359, 72360, 72362—72367, 73704. Коррозия 73697—73703, 73706, 73709, 73716, 73751, 73768. Полярография 71402, 71570, 71928—71933, 71937, 71961, 71969, 71979, 71984, 72043, 72063, 72068, 72073, 72172, 72174, 73321, 73356. Хим. источники тока 72353. Электропроводность 71135, 71268—71270, 71277, 71350, 71394, 71395, 71399, 72085. Методика электрохим. измерений 72167. Др. вопр. 72356, 72571, 71134, 71249, 72118, 72168—72171; 20785Бх, 21107Бх

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДсорбция. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

71324. Термохимические исследования в области явления смачивания. Думанский А. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 3, 270—280

Обзор работ лаборатории автора. З. В.

71325. Флотация. Арбитер (Flotation. Arbitrator Nathaniel), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, part II, 527—531 (англ.)

Обзор новейшей литературы. Библ.: статьи 100 назв., патенты 24 назв. В. А.

71326. Определение поверхности тел любой формы применительно, в особенности, к скоплениям микроскопических размеров. Хенниг (Bestimmung der Oberfläche beliebig geformter Körper mit besonderer Anwendung auf Körperhaufen im mikroskopischen Bereich. Hennig August), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 3, 55 (нем.)

Для определения поверхности микроскопич. тел и их агрегатов любой формы по их разрезам, напр. по гистологич. срезам, автор предлагает применять у-ния интегральной геометрии. Общий периметр  $U$ , ограничивающий любую замкнутую и любым образом подразделенную фигуру, площадь которой равна  $F$ , может быть рассчитан по средней длине  $l_m$  прямых, секущих фигуру во всевозможных направлениях, по ф-ле  $U = (F/l_m)\pi$ . И. С.

71327. Измерение поверхностных энергий монокристаллов системы хлористый калий — хлористый натрий по способу сверления и взаимного шлифования. Савинцев П. А., Куценко В. В., Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, 83, 206—209

Предложенными В. Д. Кузнецовым (Физика твердого тела, т. 1 (1937) и т. 4 (1947), Томск; Ж. техн. физики, 1952, 22, 9) методами сверления и взаимного шлифования определена поверхностная энергия ( $\sigma$ ) отожженных при  $620^\circ$  монокристаллов  $\text{NaCl}$  с примесью  $\text{KCl}$  (до 12 мол. %) и монокристаллов  $\text{KCl}$  с примесью  $\text{NaCl}$  (до 12 мол. %). Теоретич. значение  $\sigma_{\text{KCl}}$  принято равным  $108 \text{ эрг/см}^2$ , а  $\sigma_{\text{NaCl}}$   $150 \text{ эрг/см}^2$ . Показано, что оба метода дают сравнимые результаты и что в системе  $\text{KCl} - \text{NaCl}$   $\sigma$  уменьшается с увеличением содержания  $\text{NaCl}$ . И. Г.

71328. Соотношение между вязкостью и поверхностным натяжением жидкостей. Саньял, Митра (Relation between viscosity and surface tension of liquids. Sanyal Nitish Kumar, Mitra Shashanka Shekhar), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 473 (англ.)

Предложено новое у-ние, связывающее вязкость  $\eta$  и поверхностное натяжение  $S$  жидкостей в форме:  $Tlg \eta - aS^{1/2} = b$ , где  $a$  и  $b$  — постоянные. У-ние, как показывают авторы, применимо как к неассоциированным, так и к ассоциированным жидкостям; для первых оно может быть упрощено и использовано без показателя. Приводится таблица, подтверждающая применимость у-ния к воде и спирту. А. Т.

71329. Свойства поверхностно-активных молекул на поверхности раздела. I. Статистико-механическое исследование упаковок с соприкосновением головных групп и цепей. Накагаки, Иида (Behavior of surface active molecules at interface. I. Statistical mechanical studies on head contact and chain contact. Nakagaki Masayuki, Iida Saichichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 1, 64—68 (англ.)

На основе молекулярно-статистических представлений рассмотрен вопрос об ориентации молекул в неравновесных монослоях на поверхности воды, отвечающей двум видам упаковки — с плотно соприкасающимися головными группами (CG) и с плотно соприкасающимися цепями (CC) соответственно. Выведен ряд у-ний, связы-

вающих поверхностное давление и молекулярные площади в адсорбционных слоях с энергией  $\omega$ , затрачиваемой на погружение участков углеводородных цепей, ближайших к полярным группам, в водн. фазу в результате переориентации молекул в слое из положения СГ в положение СЦ. Установлено, что  $\omega$  для обычных гомологич. рядов не превышает 1 ккал/моль, будучи тем больше, чем больше размер полярных групп (т. е. чем больше глубина погружения цепей); в соответствии с этим для разных гомологич. рядов  $\omega$  возрастает в последовательности:  $\text{OH} < \text{COOH} < \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 < \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH} < n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$  и т. д. А. Т.

**71330. Коалесценция капель на поверхности раздела масло — вода.** Гиллеспи, Райдидл (The coalescence of drops at an oil-water interface. Gillespie T., Rideal Eric K.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 2, 173—183 (англ.)

Исследована устойчивость (время жизни  $t$ ) капель (К) воды, нанесенных на поверхность раздела масло (бензол, парафиновое масло) — вода. К получались из бюретки, погруженной в масляную фазу, и с высоты 2 см падали на поверхность. Результаты измерений выражены кривыми  $(N/\Lambda_0, t)$ , где  $N$  — число К, не коалесцировавших за время  $t$ ,  $N_0$  — общее число К в опыте (100—200). На основе представлений о разрушении образующейся между К и поверхностью жидкости тонкой пленки, аналогичной пленке на границе жидкость — пузырек, авторы развили колич. теорию этого процесса для случая чистой жидкости и р-ра поверхностноактивного в-ва (РЖХим, 1954, 49586). Анализируя кривые  $(N/\Lambda_0, t)$ , полученные при разных  $t$ -рах и для К разных размеров (0,15—0,45 см), а также при термостатировании прибора, авторы установили, что разрушение пленки происходит до полного вытекания жидкости из зазора при толщине ее  $h \approx 10^{-6}$ — $10^{-4}$  см в результате наличия местных температурных градиентов, влияющих на поверхностное натяжение жидкости, и конвекционных токов. Неравномерность процесса утоньшения пленки приводит к тому, что К могут коалесцировать при любой ее толщине, но вероятность слияния тем меньше, чем больше  $h$ . А. Т.

**71331. Адсорбция.** Гаррис (Adsorption. Harris Benjamin L.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, part II, 472—481 (англ.)

Ежегодный обзор. Вбл. по вопросам: промышленное применение (10 назв.), исследования поверхности и пористости (50 назв.), хроматография (59 назв.), жидкофазная адсорбция (95 назв.), хемосорбция (39 назв.), разное (126 назв.). В. А.

**71332. Физическая адсорбция газов на твердых телах в области очень низких давлений.** Дьос-Лопес-Гонсалес (Adsorción física de gases en sólidos en la zona de muy bajas presiones. Díos López González Juan de), An. Real Soc. española fís. y quim., 1956, B52, № 3, 139—150 (исп.; рез. англ.)

Предложено теоретич. обоснование ур-ния Фрейндлиха как изотермы физ. адсорбции в области очень низких давлений. Ур-ние проверено на собственном эксперим. материале автора и по литературным данным. Ур-ние Фрейндлиха становится неприложимым, когда число адсорбированных молекул столь велико, что возникает заметное взаимодействие между ними. В. А.

**71333. Состояние азота, адсорбированного на вольфраме.** II. Эрлик (State of nitrogen adsorbed on tungsten. II. Ehrlich Gert), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 482 (англ.)

Показано, что в низкотемпературной области (до 800° К) азот (I) на W находится в двух различных состояниях:  $\alpha$  и  $\gamma$ . При увеличении длительности адсорбции при 80° К число молекул I в  $\gamma$ -состоянии  $n_\gamma$  быстро растет и со временем превосходит число  $n_\beta$  молекул I в хемосор-

бированном  $\beta$ -состоянии (часть I см. РЖХим, 1956, 28665). С ростом  $t$ -ры  $n_\gamma$  быстро убывает и при 200° К I в состоянии  $\gamma$  уже не удается открыть; отсюда следует, что теплота его адсорбции  $\leq 100$  ккал/моль. При  $n_\beta = \text{const}$   $n_\gamma$  изменяется пропорционально давлению I. Отсюда сделан вывод, что  $\gamma$ -состояние предшествует хемосорбированному  $\beta$ -состоянию. З. В.

**71334. Исследование адсорбции паров на кварце.** Сообщение 2. Исследование изотерм адсорбции различных паров. Сарахов А. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 150—157

Измерены (сообщение I, РЖХим, 1956, 62019) изотермы адсорбции паров полярных в-в: воды (I), метанола (II), 1,2-дихлорэтана (III) при 20° и неполярных:  $n$ -гептана (IV) при 20 и 40° и бензола (V) при 20 и 25° на высокодисперсном кристаллич. кварце (К) с уд. поверхностью  $S_{\text{БЭТ}} = 0,6$  м<sup>2</sup>/г. Все изотермы — второго типа по классификации Брунауэра. Изотермы I и II необратимы в интервале  $P/P_s$  0—0,8, остальные — обратимы. Для IV и V вычислены дифференциальные теплоты адсорбции, имеющие максимумы вблизи  $\theta = 1$ . При  $P/P_s$  0,9 толщина адсорбционных пленок равна 4—5, а при  $P/P_s = 0,98$  6—12 монослоями. Ур-ния БЭТ и Гаркинса — Джури (Г—Д) удовлетворительно описывают эксперим. данные, но предложение Г—Д о независимости коэф.  $k$  (характеризующего сжимаемость адсорбционного слоя) от природы поверхности адсорбента не подтвердилось. Изотерма Френкеля — Хелси — Хилла (ФХХ) удовлетворительно описывает полученные данные (за исключением I) в средней области полимолекулярной адсорбции, но показатели степени в ф-ле ФХХ во всех случаях различны и  $< 3$ . З. В.

**71335. Адсорбция бинарных жидких смесей на твердых адсорбентах.** Милл (Adsorption of binary liquid mixtures on solid adsorbents. Mill G. S.), J. Chem. Soc., 1956, March, 784—785 (англ.)

Указано на правильность выведенного Эльтоном (Elton J., J. Chem. Soc., 1951, 2958) ур-ния для адсорбции двух полностью смешивающихся жидкостей на твердой поверхности. Ур-ние может быть выведено более простым способом. Позднейшая поправка к ур-нию (Elton J., J. Chem. Soc., 1952, 1955) ошибочна. Н. Ф.

**71336. Оценка коллоидальности лечебных глин методом адсорбции краски.** Крапивина С. С., В сб.: Всп. изучения курорт. ресурсов СССР. М., Медгиз, 1955, 280—286

С помощью метиленового синего обнаружены два вида адсорбции красителей в глинах: необратимая ионообменная и обратимая, связанная с коллоидальностью и гидрофильностью глин. Колич. разделение обоих видов произведено на двух образцах глин методом определения электрокинетич. потенциала. Приводится описание метода и прибора. Т. Г.

**71337. Электрокинетические свойства и поверхностные реакции кварца.** О'Коннор, Бьюкенен (Electrokinetic properties and surface reactions of quartz. O'Connor D. J., Buchanan A. S.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 3, 397—402 (англ.)

Измерен потенциал течения воды и р-ров электролитов через измельченный кварц (I) — 52+72 меш и рассчитаны электрокинетич. потенциал  $\xi$  и поверхностная плотность заряда  $q$ . Поверхность I в чистой воде заряжена отрицательно за счет диссоциации образующегося на ней слоя кремневой к-ты. Прокаливание I при 1150° в течение 6 час. дегидратирует кремневую к-ту и абс. величина  $\xi$  в водн. р-ре уменьшается на 17—20 мВ, но после обработки соляной к-той восстанавливается прежнее значение  $\xi$ . Влияние электролитов на  $q$  объясняется адсорбцией ионов и катонным обменом. В присутствии HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> некоторое уменьшение диссоциации кремниевой кислоты перекры-



вается влиянием адсорбции  $\text{Cl}^-$  и, особенно  $\text{SO}_4^{2-}$ , и  $q$  растет.  $\text{KOH}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  увеличивает  $q$  как за счет роста диссоциации кремнекислоты, так и за счет катионного обмена. В  $p$ -рах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $q$  сильно растет из-за образования Са-соли кремнекислоты. Особенно большое изменение наблюдается в присутствии бромид лаурилтриметиламмония, вызывающего перезарядку поверхности I благодаря сильной адсорбции катиона.

**71338. Электроосмотические явления в грунтовых водах в зависимости от их состава.** Николаев П. А., Жбанников П. С., Тр. Куйбышевск. инж.-строит. ин-та, 1956, вып. 3, 173—177

Измерялось гидростатич. давление, возникающее в колоннах U-образной трубки, заполненной песком и залитой дистилл. водой или солевыми  $p$ -рами, при наложении электр. поля. Найдено, что наличие неорганич. солей ( $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$ ) значительно увеличивает электроосмотич. эффект ( $\Sigma\Phi$ ), усиливающийся с повышением конц-ии соли. Наибольший  $\Sigma\Phi$  наблюдается в  $p$ -рах солей одновалентных элементов. Величина  $\Sigma\Phi$  не зависит в первом приближении от сопутствующих электролитич. процессов.

**71339. Хемосорбция гидроокиси кальция кремнеземом.** Гринберг (The chemisorption of calcium hydroxide by silica. Greenberg Sidney A.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 3, 325—330 (англ.)

Хемосорбция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (I) из  $p$ -ров при 30 и 82° пятью разновидностями  $\text{SiO}_2$  исследована путем измерения снижения электропроводности этих  $p$ -ров при контакте с сорбентами, уд. поверхности которых варьировали от  $<1$  до  $750 \text{ м}^2/\text{г}$ , а содержание воды от  $\sim 0$  (кварц) до 19,2%. Показано, что сорбированное из  $p$ -ра кол-во I пропорционально величине поверхности и содержанию химически связанной воды в  $\text{SiO}_2$ . Этим подтверждается гипотеза, что первой стадией  $p$ -ции между этими реагентами является хемосорбция ионов  $\text{Ca}^{2+}$  группами  $\text{SiOH}$ . Установлено влияние величины  $pH$  на гидролиз связи  $\text{SiO}-\text{Ca}$  и показано, что ион  $\text{H}^+$  в группе  $\text{SiOH}$  может быть замещен на ион  $\text{Ca}^{2+}$  в  $p$ -рах с  $pH > 5$  и  $< 13$ . Значения уд. поверхности, вычисленные по адсорбции  $\text{N}_2$ , почти совпадают со значениями, вычисленными из опытов по сорбции  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , если принять, что  $\text{SiO}_2$  имеет структуру  $\beta$ -кристобалита (характеризуемую наличием двух гидроксильных групп у одного атома Si).

**71340. Новые данные об адсорбции гликолята целлюлозы из коллоидных растворов на текстильных волокнах.** Штупель (Neue Ergebnisse über die Adsorption von Celluloseglykolat aus kolloiden Lösungen an Textilfasern. Stüpel H.), Kolloid-Z., 1956, 145, № 3, 140—141 (нем.)

Методом флуоресцентной микроскопии в УФ-свете (индикатор — акридиновый оранжевый) показано, что в условиях процесса мойки ( $pH \geq 7$ ) текстильное волокно (ТВ) гликолят целлюлозы (I) из колл. водн.  $p$ -ра адсорбируется на частицах загрязнений, а не на самом ТВ, как считалось до сих пор. В кислых же средах происходит адсорбция I действительно на ТВ, но по иному механизму.

**71341. Дополнительные замечания по вопросу о влиянии адсорбции на измерения вязкости.** Эрн (Further comments on the influence of adsorption on viscosity measurements. Öhrn Olov E.), J. Polymer Sci., 1956, 19, № 91, 199—200 (англ.)

Ответ автора Бойеру и Стритуру (РЖХим, 1956, 25870), сделавшим ряд замечаний по его работе (РЖХим, 1956, 22600).

**71342. Хроматография в физико-математическом аспекте.** Боцца (Gromatografia: aspetti fisicomatematici. Bozza Gino), Chimica e industria, 1956, 38, № 3, 218—226 (итал.)

Теоретический анализ стадий формирования concentra-

ционных фронтов при движении хроматографич. полос.

**71343. Об определении термического уравнения равновесной адсорбции хроматографическим методом.** Туркельтауб Н. М., Шварцман В. П., Наумова В. В., Жуховицкий А. А., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 2, 417—423

Для того, чтобы из данных реального неравновесного хроматографич. опыта получить величину равновесной адсорбции  $a_m$ , рекомендуется определять  $c_m$  — конц-ию в максимуме хроматографич. полосы (так как в этой точке компенсируются влияния запаздывания адсорбции на переднем крае полосы и запаздывания десорбции — на заднем) и вычислять  $a_m$  по ур-нию:  $a_m = c_m/\eta$ , где  $\eta$  — отношение скорости движения полосы к скорости потока; дается вывод этого ур-ния. Используя различные значения  $\eta$  и вводя различные кол-ва  $v$ -ва, можно получить величины  $a_m$  в широкой области  $t$ -ры и конц-ии и найти, таким образом, изотерму адсорбции. Предложен способ расчета  $a_m$  в случае, осложненном продольной диффузией  $v$ -ва, что может иметь значение при высоких  $t$ -рах. В качестве примера приводятся результаты определения изотерм адсорбции бутана на силикагеле ШСК описанным методом и, для сравнения, обычным динамическим; оба метода дали согласные результаты.

**71344. К вопросу о границе при седиментации и электрофорезе сложных систем, находящихся в быстро устанавливаемом обратимом равновесии.** Гилберт, Дженкинс (Boundary problems in the sedimentation and electrophoresis of complex systems in rapid reversible equilibrium. Gilbert G. A., Jenkins R. C. L.), Nature, 1956, 177, № 4514, 853—854 (англ.)

Выведены дифференциальные ур-ния, описывающие движение вдоль оси  $x$  при электрофорезе или седиментации в ультрацентрифуге границы раздела между  $p$ -рителем и  $p$ -ром, содержащим два  $v$ -ва А и В, между которыми возможна обратимая  $p$ -ция образования комплекса  $A + B \rightleftharpoons C$ , равновесие которой устанавливается мгновенно; константа равновесия  $k = ab/c$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — конц-ии компонентов в точке  $x$ . Пренебрегая диффузионными размыванием границы, можно формулировать, что  $(da/dt) + v_A(da/dx) = (db/dt) + v_B(db/dx) = -(dc/dt) - v_C(dc/dx)$  (1), где  $t$  — время;  $v_A$ ,  $v_B$ ,  $v_C$  — скорости компонентов. Решение ур-ния (1):  $a = [k/(\lambda - 1)] \cos h^2 x \times (\varphi/2) [1 - (\Phi - \varphi)/\sin h\varphi]$ ;  $b = [k/(\lambda + 1)] \sin h^2 (\varphi/2) \times [1 + (\Phi - \varphi)/\sin h\varphi]$ ;  $c = ab/k$ , где  $\varphi$  — параметр, определяемый выражением  $\cos h\varphi = 2(v_C - v_A)(v_C - v_B)/(v_A - v_B)[v_C - (x/t)] - \lambda$  и  $\lambda = [2v_C - (v_A + v_B)]/(v_A - v_B)$ ,  $\Phi$  — постоянная, определяемая конц-иями исходного  $p$ -ра. Приведенный авторами пример расчета показывает важность учета изменений конц-ии в области границы, происходящих из-за  $p$ -ции комплексообразования.

**71345. Радиальный электрофорез и электроореофорез на бумажных дисках.** Часть II. Берлингоцци, Рапи, Мацца (Elettroforesi ed elettrooreforesi radiale su disco di carta. Nota II. Berlingozzi Sergio, Rapi Gianfranco, Mazza Antonio), Chimica e industria, 1956, 38, № 2, 87—93 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Излагается теория радиального электрофореза и электроореофореза с учетом потоков, вызванных испарением  $p$ -рителя за счет Джоулева тепла и электроэндоосмоса. Предложено ур-ние движения зон, хорошо согласующееся с опытными результатами, полученными на аппаратуре, описанной ранее. Часть I, РЖХим, 1956, 25315.

**71346. Ионный обмен.** Кунин, Мак-Гарви, Фаррен (Ion exchange. Kunin Robert,

McGarvey F. X., Farren Ann), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, part II, 540—546 (англ.)  
Ежегодный обзор. Библ.: обзорные статьи (12 назв.), теоретич. (48), мембраны (24), умягчение воды (11), денонизация (18), биохимич. разделения (21), использование, очистка, приготовление и новые иониты (41), обработка отходов (17), катализ (14), медицинские применения (6), аппаратура, процессы и разные применения (40). В. А.

71347. Теория динамики ионного обмена. III. Динамика и кинетика ионного обмена при линейной изотерме. Рачинский В. В., Тодес О. М., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 2, 407—416

Для случая линейной изотермы сорбции, в качестве исходного, принимается ур-ние кинетики в форме:  $\partial N/\partial t = = (\beta(h - h^*)^2)$  (обозначения см. сообщения I и II, РЖХим, 1956, 35565) и находится асимптотич. решение системы, состоящей из этого ур-ния и ур-ния материального баланса в слое сорбента. Произведена оценка расхождений между этим приближенным и точным решением (известным из литературы) и показано, что они не превышают 1—5% величины  $\varphi$  (здесь  $\varphi = n/n_0$ ) в пределах  $0,1 \leq \leq \varphi \leq 0,9$ . Теоретич. анализ движения фронта вдоль слоя сорбента приводит к выводу, что с постоянной скоростью  $hu/(1+h) = \text{const}$  переносится только средняя точка фронта  $\varphi = 0,5$ , в то время как передние его участки движутся быстрее, постепенно замедляясь, а задние медленнее, постепенно ускоряясь и приближаясь, таким образом, к тому же постоянному значению. Выводится ур-ие, определяющее изменение ширины фронта по мере его продвижения по слою; расширение фронта пропорционально  $\sqrt{t}$ . Опыты по динамике сорбции радиоактивно меченого катиона  $\text{Na}^+$  на Na-форме катионита КУ-2 и меченого  $\text{Rb}^+$  на Rb-форме катионита показали хорошее согласие выводов теории с экспериментом. Константа скорости  $\beta$  для изотопного обмена катионов  $\text{Na}^+$  равна 0,77, а для обмена  $\text{Rb}^+$  0,87 сек.<sup>-1</sup>, т. е. они того же порядка, как и полученные ранее (см. ссылку выше). В. А.

71348. Исследование продуктов деления с помощью анионного обмена. Краус К. А., Нельсон Ф. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 353—384

Иллюстрируются широкие возможности применения анионитов для разделения катионов за счет образования ими отрицательно заряженных комплексов в конц. р-рах к-т или LiCl. Из числа продуктов деления  $\text{U}^{235}$ , устойчивые даже при конц-ии  $\text{HCl} < 1 \text{ M}$  комплексы образуют: Tc (7+), Ru (4+), Rh (3+), Rh (4+), Pd (2+), Ag (1+) и Sn (2+) (?). При конц-иях  $\text{HCl}$  1—12 M, относительно устойчивые комплексы образуют (в порядке уменьшения стойкости): Cd (2+)  $\approx$  Sb (3+)  $\approx$  Zn (2+)  $>$  In (3+)  $\approx$   $\approx$  Mo (6+)  $>$  Sn (4+)  $>$  Ga (3+)  $>$  As (3+)  $\approx$  Sb (5+)  $\approx$  U (6+). Нестойкие даже в 12 M  $\text{HCl}$  комплексы образуют Ge (4+), Zn (4+) и U (4+). Не проявляют признаков образования отрицательно заряженных комплексов As (5+), Rb (1+), Sr (2+), Y (3+), Cs (1+), Ba (2+), редкоземельные элементы (3+). В. А.

71349. Адсорбция на неорганических веществах. I. Катионообменные свойства фосфата циркония. Краус, Филиппе (Adsorption on inorganic materials. I. Cation exchange properties of zirconium phosphate. Kraus Kurt A., Phillips Harold O.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 694 (англ.)  
Осадки, полученные при смешении р-ров солей Zr (4+) с фосфорной к-той, высушенные или прокаленные и тонко измельченные, обладают способностью сорбировать щел., щел.-зем. и 3-валентные катионы, вероятно, по механизму ионного обмена. Всушенный при 25° фосфат Zr поглощает

$\sim 1$  моль/кг катиона  $\text{Cs}^+$  из 0,1 M р-ра  $\text{CsCl}$ . При прокаливании выше 200° емкость поглощения снижается. В опытах с радиондикаторными кол-вами  $\text{Ce}^{3+}$  наблюдалось почти идеальное подчинение закону действия масс: логарифм коэфф. распределения  $\text{Ce}$  линейно зависит от логарифма конц-ии  $\text{HCl}$ . Фосфат Zr, наряду с органич. катионитами, пригоден для хроматографич. разделений катионов: показано четкое разделение смеси  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  при элюировании 1 M и насыщ. р-рами  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В. А.

71350. Электропроводность и избирательное действие ионита, содержащего антралиловую кислоту. Енкель, Лиллин (Über die elektrische Leitfähigkeit und die selektive Wirkung eines Anthranilsäure enthaltenden Austauschers. Jenckel E., Lillin H. von), Kolloid-Z., 1956, 146, № 1-3, 159—176 (нем.)

Продукт конденсации резорцина и антралиловой к-ты (I) с формальдегидом в щел. среде является катионитом с повышенной избирательностью по отношению к катионам тяжелых металлов (ТМ) (в особенности к  $\text{Zn}^{2+}$ ). Эта избирательность обусловлена образованием комплексов катионов с I, для оценки прочности которых сопоставлены данные о равновесии обмена ТМ на  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  с результатами определения уд. электропроводности ( $\chi$ ) набухших образцов катионита в различных солевых формах, при т-рах 20, 40, 60 и 80°. У  $\text{H}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ -форм катионита значения  $\chi$  порядка  $10^{-7}$ , у  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$ -форм порядка  $10^{-4}$ , а у  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ -форм порядка  $10^{-6}$  ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Степень диссоциации  $\alpha$  сорбционных комплексов, а параллельно с ней и набухание катионита уменьшается в ряду от щел. металлов к ТМ. Коэфф. избирательности обмена ТМ на  $\text{Na}^+$  не зависит от конц-ии, в то время как при обмене на  $\text{H}^+$  наблюдаются сложные отношения, для объяснения которых обсуждается схема механизма, учитывающая смещения равновесий диссоциации кислотной группы катионита и образующихся комплексов в зависимости от pH и от конц-ии р-ра. Значения  $\alpha$  солевых форм, вычисленные из величин  $\chi$  и из данных о равновесии, согласуются между собой удовлетворительно; расхождения приписываются различию коэфф. активности, не учтенному в теории. В. А.

71351. Механизм извлечения фтора солями кальция. Часть II. Вадхвани (The mechanism of fluoride removal by calcium salts. Part II. Wadhvani T. K.), J. Indian Inst. Sci., 1956, 38, № 1, 46—61 (англ.)

При встраивании  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (I) или костяной муки (II) с р-ром NaF (Часть I см. РЖХим, 1955, 34277) твердая фаза избирательно сорбирует ионы  $\text{F}^-$ . Приведенный в равновесие с I или II р-р содержит P, небольшие кол-ва Ca и оставшийся несорбированным  $\text{F}^-$  и имеет щел. р-цию. На этом основании авторы рассматривают сорбцию как процесс обмена ионов  $\text{OH}^-$ , сорбированных II, на ионы  $\text{F}^-$ . Ионы  $\text{F}^-$  могут также вступать в обмен с сорбированными твердой фазой ионами  $\text{PO}_4^{3-}$ . Изотерма адсорбции ионов  $\text{F}^-$  во всех исследованных случаях выражается ур-нием Фрейндлиха. После прокалывания при 500° в течение 30 мин. очич. и неочич. II не обменивает ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  на ионы  $\text{F}^-$  из р-ра. Между тем, за счет обмена ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  равновесная жидкая фаза подщелачивается. Равновесный р-р NaF после встраивания с прокаленным при 500° I также имеет щел. р-цию, но содержит некоторое кол-во фосфата. Сорбция ионов  $\text{F}^-$  прокаленными I и II также подчиняется ур-нию Фрейндлиха. Н. П.

71352. Ионнообменные процессы в некоторых почвах, содержащих аморфные минеральные составляющие. Боррелл, Градуэлл (Ion-exchange phenomena

in some soils containing amorphous mineral constituents. Birrell K. S., Gradwell M.), J. Soil Sci., 1956, 7, № 1, 130—147 (англ.)

Вулканические почвы, содержащие аллофан, палагонит и аморфные окисы, обладают катионообменными свойствами; обменная емкость, определяемая стандартным способом по поглощению  $\text{NH}_4^+$ , сильно меняется в зависимости от концентрации р-ра, объема спирта, применяемого для промывки, и от содержания в нем воды. Предположено, что, помимо ионообменного механизма, катионы поглощаются и за счет физ. адсорбции. Опытами с р-рами ацетатов Ва и Li при pH 7 и с р-рами  $\text{BaCl}_2$  подтверждено, что кол-во катионов, сорбированных сверх ионообменной емкости, согласуется с теорией многослойной физ. адсорбции БЭТ. Физ. адсорбция не наблюдается в безводн. средах; отсюда следует, что сорбируются гидратированные катионы. Адсорбция сильно зависит от равновесного значения pH р-ра, подобно тому, как это наблюдается на препаратах гидроокиси Al, осажденной из р-ров алюмината Na углекислотой. Анионы уксусной к-ты и  $\text{Cl}^-$  сорбируются в значительно меньшем кол-ве, чем катионы. Потенциометрич. титрование аллофановых почв показывает независимость кол-ва «обменного  $\text{H}^+$ » от конц-ии фильтруемого р-ра.

В. А.

См. также: Хроматография 71910, 71911, 71913, 71914, 71916, 71918, 71990, 72026, 72041, 72051, 72054, 72060, 72062, 72067, 72072, 72080, 72176—72180; 20726Бх, 20729—20736Бх. Ионный обмен 71912, 71915, 71917, 71946, 71948, 71958, 71974, 71989, 72065; 20761Бх, 20785Бх. Электрофорез 72080, 72181; 20737—20742Бх. Тонкие пленки, монослои 70991, 71028, 71029, 71860, 71927, 72182; 20794Бх. Теория флотац. процессов, история 70747.

## ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

71353. Коллоиды и поверхностные явления. Миллиган, Милл (Colloids and surface behavior. Milligan W. O., Mill G. S.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, part II, 602—621 (англ.)

Ежегодный обзор. Библ.: общие статьи (15 назв.), адсорбционные аппараты (8), изотермы адсорбции (79), исследования процесса адсорбции (32), размеры пор и величина поверхности (31), адсорбция на поверхностях раздела жидких фаз (91), лиофобные коллоиды (18), лиофильные коллоиды и макромолекулы (12), ассоциативные коллоиды и колл. электролиты (16), гели (29), аэрозоли (44), эмульсии (36), пены (19), устойчивость колл. систем (31), кинетич. свойства (99), электрокинетич. свойства (61), оптич. свойства (42), определение размеров частиц (7), тонкие пленки и твердые поверхности (43), строение коллоидов и электронная микроскопия (14).

В. А.

71354. Теория свободного объема применительно к трехкомпонентным системам; приложение к седиментации в ультрацентрифуге. Кац (The free-volume theory of three component systems with special reference to sedimentation in the ultracentrifuge. Katz Sidney, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 300—302 (англ.)). Критически обсуждены методы определения гидратации макромолекул по крит. плотности р-ра  $\rho^0$ , при которой прекращается их седиментация. Рассматривается система, состоящая из воды, макромолекулярного компонента и «уплотняющего» компонента (обычно сахарозы). На основе теории седиментации в 3-компонентных системах (Wales M., Williams J. W., J. Polymer Sci., 1952, 3, 449) и теории свободного объема (по Гильдебранду) показано, что измеренная в такой системе  $\rho^0$  не может служить мерой гидратации, будучи меньше (в отдельных случаях на 10—15%) обватного значения парц. уд. объема седиментирующего в-ва. Этот парадоксальный на первый взгляд результат

обусловлен энтропийным эффектом (точный его расчет и составляет основное содержание выкладки в статье), сущность которого сводится к тому, что «средняя плотность» низкомолекулярных компонентов вблизи поверхности макромолекулы ниже макроскопич. плотности р-ра. Этот эффект усугубляется межмолекулярным взаимодействием, но сохраняется и в идеальной системе. Подобные эффекты в 3-компонентных системах могут наблюдаться при рассеянии света или равновесном диализе. В последнем случае, напр. в системе вирус — сахароза — вода, конц-ия сахарозы за пределами диализного мешочка оказывается больше, нежели внутри него. При этом можно рефрактометрически измерить соответствующую разность конц-ий, вычислить термодинамич. коэфф. межмолекулярного взаимодействия и затем по ф-ле, выведенной в настоящей статье, определить  $\rho^0$ . Преимуществом такого способа определения  $\rho^0$  является то, что он позволяет оценить  $\rho^0$  даже в таких системах, где достижение нулевой скорости седиментации невозможно.

С. Ф.

71355. Определение седиментационных коэффициентов некоторых сахаров и декстринов. Уэббер (Sedimentation coefficient determinations with some sugars and dextrans. Webber Russell V.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 536—541 (англ.)

Метод Болдуина (РЖХим, 1956, 6556) с несущественной модификацией был применен для расчета седиментационных коэфф.  $s$  глюкозы, сахарозы, рафинозы, амилогептозы, циклогекса- и циклооктаамилозы. Приведены графики, соответствующие промежуточным расчетным процедурам, и таблицы окончательных результатов. Эксперим. разброс значений, приведенных к  $20^\circ$  и чистой воде, не превышает 0,03 ед. Сведберга (ЕС). Относительные отклонения эксперим.  $s$  от вычисленных (с использованием независимо определенных коэфф. диффузии и формульного мол. веса  $M$ ) не превышают 10%. Абс. значения  $s$  в указанном ряду сахаров и декстринов заключены в пределах от 0,134 до 0,492 ЕС. Для в-в с открытыми цепями зависимость  $s$  от  $M$  хорошо описывается ур-нием  $s = 0,0087 M^{0,56}$  ЕС. Для циклоамилозы эта ф-ла дает несколько заниженные значения  $s$ . Показатель степени  $\alpha = 0,56$  указывает на конфигурацию молекул, промежуточную между жесткими шариками ( $\alpha = 0,67$ ) и непроницаемыми статистич. клубками ( $\alpha = 0,5$ ).

С. Ф.

71356. Реологические свойства толуольных гелей дилаурата алюминия. Уибер, Бауер (Flow properties of aluminum dilaurate-toluene gels. Weber Neil, Bauer Walter H.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 3, 270—273 (англ.)

Реологические свойства толуольных гелей дилаурата Al (II), содержащих 1, 2, 3 и 5% I, изучены при помощи капиллярного вискозиметра, через который гели продавливались сжатым  $\text{N}_2$ . Средний градиент скорости ( $\bar{D}$ ), рассчитанный из объемной скорости течения, изменялся от  $10^{-3}$  до  $10^4$  сек $^{-1}$ . При  $\bar{D} < 10^{-2}$  наблюдается ньютоновское течение с высокой вязкостью  $\eta$ . При напряжениях сдвига  $\tau$ , превышающих крит. предельное значение,  $\bar{D}$  резко увеличивается при небольшом увеличении  $\tau$ . При  $\bar{D} > 10^{-2}$  наблюдается линейная зависимость  $\lg \bar{D}$  от  $\lg \tau$  с тангенсом угла наклона  $> 1$ . При высоких  $\bar{D}$  кривые течения зависят в сильной степени от отношения длины капилляра к его радиусу  $l:r$ , что связано с работой частичного разрушения структуры при входе в капилляр. При малых  $\bar{D}$  наблюдается последствие при наложении и снятии  $\tau$ , свидетельствующее об угругости гелей. Модуль упругости при сдвиге и  $\eta$  резко возрастают при увеличении конц-ии I за 1%.

Б. Ш.

71357. Микроэлектрофорез кварцевых частиц в солянокислых растворах. Барюк (Sur la microélectrophorèse des particules de quartz en solutions chlorhydriques.



Baruch Marianne), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 19, 2347—2350 (франц.)

С помощью ультрамикроскопа измерена электрофоретич. подвижность частиц суспензии кварца (0,2—2  $\mu$ ) в р-рах HCl в кварцевой микроювете. Найдена линейная зависимость между скоростью электроосмоса и подвижностью частиц, с одной стороны, и логарифмом концентрации HCl — с другой; коэфф. наклона первой из этих прямых почти в 3 раза больше, чем второй, вопреки предсказаниям теории, основанной на уравнении Гельмгольца, согласно которой для системы, содержащей дисперсную фазу и сосуд из одного и того же материала, указанное отношение не должно превышать 2.

В. А.

71358. О рассеянии света гамма-глобулинами. Хейде (Über die Lichtstreuung bei Gamma-Globulinen. Heide K.), Kolloid-Z., 1956, 146, № 1—3, 52—58 (нем.)

Метод рассеяния света по Дебаю был применен для измерений мол. веса  $M$  ряда препаратов человеческого бычьего  $\gamma$ -глобулина. Значения  $M$  зависят от pH применяемого буферного р-ра и от предварительной обработки р-ров (фильтрация, электродиализ, ультрацентрифугирование), колеблется от общепринятой величины 160 000 до 400 000—500 000. Тщательное исследование, включавшее в себя фракционирование исходных препаратов в препаративной спинкоультрацентрифуге с последующим анализом трех полученных фракций в аналитич. ультрацентрифуге методом совмещенных шкал (Ламма), показало, что разброс значений  $M$  обусловлен следующими двумя причинами. 1. Высокомолекулярные загрязнения, связанные в основном с эйглобулиновой фракцией.  $M$  этих загрязнений (точнее, тяжелой фракции) равен от 1 400 000 до 3 000 000; при pH 6 они менее растворимы, нежели при pH 8, и поэтому хорошо удаляются фильтрованием через фильтры Зейсса. От них удается освободиться также путем электродиализа. 2. Образование межмолекулярных агрегатов, которого можно избежать, приняв ряд мер предосторожности при изготовлении и хранении р-ров. Для полученного таким образом электрофоретически чистого псевдоглобулина, представляющего собой наиболее чистый собственно  $\gamma$ -глобулин, измерения дают повторяющиеся значения  $M = 150\,000 \pm 5000$ .

С. Ф.

71359. Исследования рассеяния света и вязкости некоторых разветвленных полимеров крахмала. Стейси, Фостер, Эрландер (Light scattering and viscosity studies on some branched starch polymers. Stacy Carl J., Foster Joseph F., Erlander Stig N.), Makromolek. Chem., 1956, 17, № 3, 181—188 (англ.; рез. нем.)

Приведены предварительные результаты определения мол. весов  $M$  четырех амилопектинов (АП) различного происхождения и их предельных декстринов (ПД), полученных при гидролизе АП  $\beta$ -амилазой.  $M$  определяли стандартным методом светорассеяния без поправки на асимметрию рассеяния  $Z$ , которая измерялась безотносительно к  $M$ . Кажущиеся значения  $M$  для всех образцов лежат в пределах  $1,00—1,26 \cdot 10^7$  для АП и  $6,4—10,4 \cdot 10^6$  для ПД. Тщательное центрифугирование показывает, что эти высокие значения  $M$  в коей мере не обусловлены наличием в р-рах недиспергированных субколлоидных агрегатов большого веса. В качестве р-рителей применяли 1 М КОН. Контрольные опыты показали, что при хранении р-ров без доступа воздуха в течение 54 суток щел. деградация макромолекул практически не имеет места. Напротив, при хранении на воздухе или в присутствии чистого кислорода  $M$  за это же время уменьшается в 100 раз. Деградацией за время измерений можно было пренебречь. Для всех АП и ПД были измерены также характеристики вязкости  $[\eta]$ . Несмотря на значительные различия  $M$  всех образцов, в особенности АП и соответствующих им ПД, все значения  $[\eta]$  колеблются между 1,13 и 1,68 (100 мл/г), и не представляется возможным установить

какую-либо зависимость между  $[\eta]$  и  $M$ . Этот результат, а также малые абс. значения  $[\eta]$  указывают на очень слабое гидродинамич. взаимодействие, что вообще характерно для сильно разветвленных макромолекул.

С. Ф.

71360. Процессы упорядочения в симплексах, вызываемые изменением величины pH. Тиле, Лангмак (Ordnungsvorgänge bei Simplexten allein durch Ändern des pH-Wertes. Thiele Heinrich, Langmack Lothar), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 3, 56—57 (нем.)

При вызванной изменением pH разрядке и частичной дегидратации симплексов, т. е. мицелл, образующихся при коагуляции колл. катионов или анионов с колл. амфионами, образуются упорядоченные гели с параллельно ориентированными волокнистыми макромолекулами. Двухлучепреломляющий гель получен, напр., при диффузии, соляной к-ты в р-р альбумина и альгината Са. Оптич. анизотропия зависит от pH: при изменении pH происходит обратное растворение и восстановление упорядоченной структуры геля. В определенных условиях могут быть получены упорядоченные гели и без денатурации белка. Смесь двух белков, напр. желатин и клупенин, при условии, что их изоэлектрич. точки достаточно далеки друг от друга и хотя бы один из белков имеет волокнистое строение, также могут давать ионотропные гели при изменении pH р-ра.

И. С.

71361. Теплота мицеллообразования додецилсульфата натрия. Годдард, Бенсон (Heat of micelle formation of sodium dodecyl sulphate. Goddard E. D., Benson G. C.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 3, 409—413 (англ.)

С помощью адиабатич. калориметра измерены молярная теплота растворения в воде додецилсульфата Na и теплота разведения (H) его 0,3 М р-ра, а также выведены термодинамич. соотношения, связывающие эти величины с теплотой мицеллообразования. Показано, что на кривой  $H$  — конц-ия при крит. конц-ии мицеллообразования возникает резкий скачок, что находится в противоречии с основными положениями теории мицеллообразования. Полученные результаты сопоставлены с данными других авторов.

А. Т.

71362. О взаимодействии додецилсульфата натрия с легиумином. Бранд, Джонсон (On the interaction of sodium dodecyl sulphate with legumin. Brand B. P., Johnson P.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 3, 438—451 (англ.)

С помощью измерений седиментации в ультрацентрифуге, электрофореза и другими физ.-хим. методами изучено взаимодействие додецилсульфата натрия (I) и легиумина (II) в буферном р-ре фосфат + NaCl, pH 7,6—9,3, с ионной силой  $J = 0,1—0,3$ . При добавлении малых колич. (конц-ия  $c_1 < 0,2\%$ ) к 0,5—1,0%-ным р-рам II выпадает осадок, состоящий из полидисперсных агрегатов с константой седиментации  $s$  до 100 ед. Сведберга. Образование агрегатов связано с кулоновским взаимодействием I с положительными группами белка. На молекуле II с мол. в. 350 000 адсорбируется  $\sim 80$  ионов I, покрывающих  $\sim 6\%$  поверхность белка и гидрофобизирующих ее. При стоянии осадка (медленно при комнатной т-ре и в течение 6 час. при 45°) или при добавлении избытка I осадок растворяется и в р-ре образуется комплекс (K) с  $s = 5$  ед. Сведберга. Образование K начинается при соотношении в р-ре I : II  $> 1 : 1000$ , и  $c_K$  растет линейно с  $c_1$  до величины  $c_1 = 0,3\%$ . При pH 7,7 и  $J = 0,20$  средний состав K I : II = 1 : 2—1. Отношение I : II в K растет с уменьшением pH и с увеличением  $J$ . Кол-во молекул I, связываемых молекулой II, может вдвое превышать число диссоциированных основных групп II; сравнение данных по седиментации и электрофорезу показывает, что, по-видимому, связываются ионные пары. При диффузии K кривая распределения градиента почти идеальна, коэфф. диффузии  $D_{20}^0 =$

$\approx 5,19 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Рассчитанный по  $s$  и  $D$  мол. вес  $K$  равен 96 000: при взаимодействии с 1 молекула  $\Pi$  распадается на 6 частей. Спектр поглощения  $K$  мало отличается от спектра поглощения  $\Pi$ .  $K$  более гидрофобен, чем  $\Pi$ , высаливается при конц-ии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  100 г/л, осаждается 45%-ным спиртом или ацетоном. Осаждением 40%-ным спиртом и центрифугированием при 12 000 об/мин  $\Pi$  может быть отделен от  $K$ . Конц-ия свободного  $I$  в равновесии с  $K$  мала. Однако при диализе р-ра  $K$  против большого объема буферного р-ра удаляется значительная часть  $I$ ; свойства  $\Pi$  при этом восстанавливаются не полностью.

**И. С. 71363. Влияние органических добавок на вязкость системы вода — лаурат натрия и бутанол-1.** Бос, Диксит (The effect of organic additives on the viscosity of the system: Water — Sodium laurate and butanol-1. Bose A. N., Dixit Virendra K.), Kolloid-Z., 1956, 145, № 3, 154—156 (англ.; рез. нем.)

$K$  0,2 н. водн. р-ру лаурата  $\text{Na}$  ( $I$ ) добавлялось 10, 20 и т. д. вес. % бутанола-1 ( $\Pi$ ). Исследовалась растворимость в названной системе мочевины, гидрохинона, резорцина, пирогаллола, а также к-т: бензойной, о-, м- и л-нитробензойных и салициловой, и измерялась вязкость  $\eta$  р-ров с различным содержанием этих примесей. Растворимость изученных к-т значительно ниже, чем прочих в-в, однако в р-рах системы она выше, чем в чистой воде. Это объясняется не только присутствием  $\Pi$ , но и наличием мицелл ( $M$ )  $I$ . Возрастание  $\eta$  указывает на то, что к-ты солибилизируются  $M$ , увеличивая их размеры. Хорошо растворимая мочевина очень мало изменяет  $\eta$  р-ров; по-видимому, она не влияет на размеры  $M$ . В случае фенолов  $\eta$  возрастает более заметно, что авторы объясняют увеличением  $M$  за счет окружающих их гидратированных молекул фенолов.

**Б. Т. 71364. О типах глинистых разворов.** Гурвич М. М. Мэуэллер АзербСССР Эмлар Академиясы. Докл. АН АзербСССР, 1956, 12, № 2, 97—105 (рез. азерб.)

При реологич. исследовании суспензий глины (СГ) на ротационном приборе СНС-1 установлено существование, по крайней мере двух типов СГ, различающихся как по внешним признакам, так и по форме реологич. кривых. Эти различия обусловлены различным характером протекающих в СГ структурообразовательных процессов — нормально-тиксотропных в СГ первого типа и лишенных нормальных тиксотропных свойств в СГ второго типа. Высказано предположение, что некоторые встречающиеся при бурении осложнения (прихват инструмента) связаны с применением СГ первого типа.

**Н. Ф. 71365. Алкилсульфаты. Часть I. Критическая концентрация мицеллообразования натриевых солей.** Эванс (Alkyl sulphates. Part I. Critical micelle concentrations of the sodium salts. Evans H. C.), J. Chem. Soc., 1956, March, 579—586 (англ.)

Кондуктометрическим методом определена величина крит. конц-ии мицеллообразования  $c_{кр}$  в р-рах алкилсульфатов натрия  $(R \cdot CH_2R')SO_3Na$  (где  $R$  и  $R'$  — неразветвленные алкилы) с общим числом атомов углерода в цепи  $L = 8—19$  при различных положениях  $SO_3Na$  группы в цепи ( $P$ ). Установлена следующая зависимость  $c_{кр}$  от  $L$ :  $\lg c_{кр} = a - bL$ , где  $a$  имеет постоянное значение, не зависящее от  $P$ , а  $b$  незначительно уменьшается по мере перемещения группы  $SO_3Na$  от конца к середине цепи. По наклону кривых уа. электропроводности — конц-ия в области  $C < C_{кр}$  и  $C > C_{кр}$  автор, используя модель сферич. мицеллы, рассчитал число длинноцепочечных ионов и противоионов ( $Na^+$ ) в мицеллах при различных  $L$  и  $P$ .

**А. Т. 71366. Коллоидная химия фосфатидов. IIIA, IIIB. 1. Электрическая декомпенсация мицелл фосфатидов детергентами. 2. Действие цетилтриметиламмонийбромида на суспензии яичных фосфатидов в присутствии и в отсутствие  $NaCl$ .** IV. 1. Лаурилсульфат натрия как деком-

пенсирующий агент. 2. Ряды ионов в нейтрализации электрической декомпенсации. Бюнгенберг-де-Йонг, Баккер (Contributions to the colloid chemistry of phosphatides. IIIA, IIIB. 1. Electrical decompensation of phosphatide micelles by detergents. 2. Action of cetyltrimethylammonium bromide on suspensions of egg-phosphatides in the absence and presence of  $NaCl$ . IV. 1. Sodium laurylsulphate as decompensating agent. 2. Ion sequences in the neutralization of electrical decompensation. Bungenberg de Jong H. G., Bakker A. de), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1956, B59, № 2, 124—135, 136—148, 149—161 (англ.)

III. В продолжение ранее опубликованной (сообщение II, РЖХим, 1956, 32179) работы изучено взаимодействие суспензий яичного лецитина ( $I$ ) с детергентами. Если при взаимодействии детергента с  $I$  его заряженные группы располагаются на поверхности мицеллы фосфатида, а противоions совсем не связываются или лишь частично связываются поверхностью, то наступает электр. декомпенсация мицеллы. Декомпенсация ослабляет межмицеллярное взаимодействие и вызывает ряд изменений суспензии  $I$ , аналогичных наблюдавшимся ранее под действием салицилата натрия. Добавление солей нейтрализует действие детергентов, так как вследствие связывания ионов соли электр. декомпенсация ослабляется. При действии цетилтриметиламмонийбромида ( $\Pi$ ) на суспензии  $I$  происходит ряд превращений: смектич. фаза → вязкоупругая система → неупругая система. Вязкоупругий р-р, образующийся вначале, является неравновесной системой, теряет упругие свойства при стоянии быстрее при механич. воздействиях. В присутствии  $NaCl$  в конц-ии  $> 0,15$  н. с ростом конц-ии  $\Pi$  суспензия  $I$  испытывает изменения по схеме: смектич. фаза → 0-коацерват → вязкоупругая система → неупругий р-р; все эти состояния равновесны и не меняются со временем. Показано, что  $\Pi$  полностью связывается мицеллами  $I$ . Чем больше конц-ия соли в р-ре, тем при более высокой конц-ии  $\Pi$  происходит соответствующее превращение в системе. Если каплю 0-коацервата поместить в постоянное электр. поле, то  $\Pi$  начинает двигаться к катоду. На стороне капли, обращенной к аноду, образуется двулучепреломляющая утолщенная стенка и вырастают мицелиновые трубки.

IV. Действие анионного детергента — лаурилсульфата  $\text{Na}$  ( $\Pi$ ) — на суспензии  $I$  аналогично действию  $\Pi$ . Имеются лишь колич. различия: при той же конц-ии  $NaCl$  коацервация наблюдается при большем отношении детергент:  $I$ . В системах детергент +  $I$  в отсутствие  $NaCl$  0-коацерваты и истинные вязкоупругие р-ры неустойчивы. Нейтрализующее действие солей на декомпенсацию, вызываемую присоединением детергента к  $I$ , зависит от иона соли, заряженного противоположно иону детергента; односторонне заряженный ион влияет мало. В системе  $I + \Pi$  действие солей уменьшается в ряду  $CNS > J > NO_3 > Br > Cl > SO_4$ ; в системе  $I + III$  — в ряду  $NH_4 > Na > Li$ . Эти ряды объясняются различием в средстве между анионами и четвертичными аммониевыми группами  $\Pi$  и, соответственно, между катионами и сульфогруппами  $III$ .

**И. С. 71367. Денатурация белков.** Штауфф (Denaturierung der Proteine. Stauff J.), Kolloid-Z., 1956, 146, № 1—3, 48—51 (нем.)

Проблемный доклад, посвященный в основном роли сульфгидрильных и дисульфидных групп в процессах денатурации глобулярных белков. Автор полагает, что первая (обратимая) ступень денатурации связана с набуханием (раскрытием) или развертыванием глобул, тогда как на второй стадии происходит ряд хим. р-ций, важнейшей из которых является меж- и внутримолекулярный обмен между S-S- и SH-группами. При этом происходит обрыв внутренних связей глобулы, приводящий к необратимым изменениям формы макромолекулы, и затем межмолекулярная агрегация за счет новообразования S-S-

связей. При гидролизе внутренних S—S-связей, с выделением  $H_2S$ , высвобождаются альдегидные группы, которые также могут принять участие в агрегации. Применяя в качестве стабилизаторов реагенты на сульфгидрильную группу (напр., монооксидусу к-ту) и амины, удается предотвратить агрегацию, поскольку указанные в-ва блокируют (или иным образом выводят из строя) SH- и альдегидные группы. При тепловой денатурации с подъемом  $t$  на 90° может установиться равновесие между SH-, внешними и внутренними S—S-группами; наблюдающаяся при таких  $t$ -рах р-ция 3-го порядка может быть обусловлена взаимодействием альдегидной группы с двумя  $NH_2$ - или SH-группами. Предложенный механизм денатурации подтверждается многочисленными эксперим. данными, включая данные самого автора. С. Ф.

**71368. Исследование структурообразования в водных суспензиях гилса. Измайлова В. Н., Сегалова Е. Е. Ребиндер П. А., Докл. АН СССР, 1956, 107, № 3, 425—427**

Исследована кинетика структурообразования в водн. 30%-ных суспензиях гилса (в смеси с инертным наполнителем — песком) при его гидратации и затвердении. Рассмотрен процесс образования в этих суспензиях обратной коагуляционной структуры и переход ее в необратимо разрушающуюся кристаллизационную структуру (КС). Установлена зависимость КС от изменения степени дисперсности кристаллов. А. Т.

**71369. Пристенный эффект и вискозиметрия суспензий. Мод. Уитмор (The wall effect and the viscometry of suspensions. Maude A. D., Whitmore R. L.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, 7, № 3, 98—102 (англ.)**

При измерении вязкости  $\eta$  суспензий (С) сферич. частиц в капиллярном вискозиметре наблюдается зависимость результатов определения  $\eta$  от радиуса капилляра  $R$ . Ранее этот эффект объяснялся образованием пристенного слоя, состоящего из чистой дисперсионной среды, толщина которого  $D = s \cdot r$ , где  $r$  — радиус частиц дисперсной фазы,  $s$  — константа. Автор указывает, что перемещение частиц от стенок внутрь капилляра в область высоких скоростей должно снижать среднюю конц-ию  $S$  в капилляре  $c_1$ , а следовательно, и  $\eta$ . Связывая представления о жидком пристенном слое с изменением конц-ии  $S$ , автор получает соотношение  $S = R(c_0 - c_1)/2rc_0$ , где  $c_0$  — конц-ия  $S$  вне капилляра. Измерения  $c_1$  и  $c_0$  в  $S$  из сферич. частиц полистирола, пропускаемой через капилляр, подтвердили наличие различия между  $c_1$  и  $c_0$ . Расчет  $s$  на основании разности конц-ий дал среднее значение  $s = 0,66$ , хорошо согласующееся с литературными данными ( $s = 0,67—0,69$ ), полученными путем расчета  $D$  на основании вискозиметрич. опытов. Упрощенные расчеты дают  $s = 0,5$ . Отсутствие пристенного эффекта при измерениях в ротационном вискозиметре объясняется тем, что при однородном сдвиге перемещение частиц из слоя в слой не изменяет средней конц-ии, как это показано автором с учетом зависимости  $\eta = \eta_0 / (1 - Kc)$  при  $c \leq 30\%$ . Б. Ш.

**71370. Пептизация сернокислого бария синтетическими высокополимерами. Эвва (Bárium-sulfát peptizációja szintetikus polimerekkel. Evva Ferenc), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 3, 83—88 (венг.; рез. нем.)**

Показана возможность пептизации  $BaSO_4$  (I) полимерными карбоновыми к-тами или их солями, а также полимерами, содержащими группы  $COOH$  или  $SO_3H$ , напр. омыленными кополимерами малеинового ангидрида с винилацетатом, метилметакрилатом или аллиловым спиртом, кополимерами полиметакриламида и метакриловой к-ты, поливинилсульфатом, содержащим 44,3 мол. % винилсульфата и т. д. Достаточно 2—10 г пептизатора на 1 кг I, чтобы в течение часа удерживать I полностью в 5%-ной суспензии. Даже через 24 часа значительная часть I остается в взвешенном состоянии. У свободных

полимерных карбоновых к-т максим. пептизирующее действие наблюдается при некоторых средних конц-ях пептизатора. Пептизирующее действие исследованных полимеров на суспензии с диам. частиц  $d = 5,5 \mu$  значительно слабее, чем при  $d = 0,8 \mu$ , но даже грубые 5%-ные суспензии I, обычно оседающие в течение нескольких минут, оседают при наличии пептизатора лишь через 1—1,5 часа. И. Г.

**71371. Соображения о механизме спекания. Ямагучи (粉體の焼結・主として窯業にけおる現象について. 山田悟郎), 工業化学雑誌, Korô Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 269—272 (япон.)**

**71372. Исследование формы газообразного пузырька, поднимающегося в неподвижной жидкости. Ладыженский Р. М., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 2, 193—200**

Предложен метод теоретич. расчета формы газовых пузырьков, поднимающихся в спокойной жидкости, с учетом гравитационных, гидродинамич. и капиллярных сил. Для пузырьков объемом 0,5 и 4,0  $cm^3$  расчет доведен до конца, причем рассчитанная форма пузырьков близка к наблюдаемой на опыте. И. Ф.

**71373. Соударения частиц с расположенным поперек потока цилиндром. Дейвис, Пиз (Impingement of particles on a transverse cylinder. Davies C. N., Peetz C. V.), Proc. Roy. Soc., 1956, A234, № 1197, 269—295 (англ.)**

Ранее описанным численным методом (Davies C. N., Aylward M., Proc. Phys. Soc., 1951, B 64, 889) рассчитаны траектории частиц, взвешенных в обтекающей бесконечно длинный круговой цилиндр (расположенный перпендикулярно линиям тока) среде при числах Рейнольдса  $Re$  0,2 и 10 и при потенциальном обтекании. При этом принято, что сопротивление среды выражается ф-лой Стокса. Отсюда вычислены коэфф. осаждения частиц на цилиндре  $E$  в функции безразмерного критерия Стокса  $St$  для ряда значений отношения радиусов частиц  $r$  и цилиндра  $R$  при указанных выше режимах обтекания. Для потенциального обтекания получена кривая ( $E, St$ ), близкая к найденной Ленгмюром и Блоджетт. Полученные в более старых работах Альбрехта, Селла и Глауэрта значения  $E$  завышены вследствие того, что эти авторы начинали расчет траекторий частиц слишком близко к цилиндру. Рассчитаны также: 1) (выраженные в углах  $\theta$  от лобовой точки) расстояния от лобовой точки, на которых осаждаются частицы с данным  $St$ , двигавшиеся на различных расстояниях от осевой линии; 2) зависимость скорости осаждения частиц дисперсной системы на данном участке цилиндра от  $\theta$  и 3) скорости движения частиц по осевой линии в функции  $St$  и расстояния от цилиндра. Крит. значение  $St$  при потенциальном течении существует лишь при  $r:R = 0$ ; при  $r:R > 0$   $E \neq 0$  для любых значений  $St$ . Эксперим. значения  $E$ , найденные Ранцем и Уонгом (Ranz W. E., Wong J. B., Industr. and Engng Chem., 1952, 44, 1371) для  $r:R < 0,017$  и  $62 < Re < 500$  и Грегори (Gregory P. H., Ann. Appl. Biol., 1951, 38 (2), 357), для  $r:R < 0,05$  и  $59 < Re < 4400$ , ложатся между теоретич. кривыми автора для потенциального обтекания и для  $Re = 10$ . И. Ф.

**71374. Фильтрация аэрозолей мембранными фильтрами. Майер (Aerosolfiltration mit Hilfe von Membranfiltern. Maier K. H.), Kolloid.-Z., 1956, 146, № 1—3, 151—156 (нем.)**

Предложен метод исследования пылевых частиц при фильтрации загрязненного воздуха через мембранные фильтры (МФ). Наиболее опасной для возбуждения силикоза автор считает фракцию пылевых частиц величиной 0,5—5,0  $\mu$ . Для задержания таких частиц рекомендуется МФ с размерами пор 200—300  $\mu$ . В этом МФ частицы указанного размера задерживаются в фронтальном слое. Пред-



рующее онц-ных ованных знач- 5%-ные ких м-рез 1- И. Г. агут с. Цд Chem. 269—272

агается окрашенный в зеленый цвет МФ, на котором легко различать по окраске частицы угля и кварца. Описан прибор для забора проб запыленного воздуха МФ. После отбора проб поры МФ пропитываются иммерсионным маслом, имеющим тот же показатель преломления, что и материал МФ, или жидкостью, растворяющей МФ и превращающей его в прозрачную пленку, а затем размеры и природа пылинок определяются под микроскопом. Таким МФ можно также задерживать радиоактивные частицы,

определяя зараженность воздуха, и проводить биологич. исследования. Н. Р.

См. также: Свойства: структурно-мех. 71849, 71851, 71853, 71858, 71872; оптич. 71849, 71852; электрокинетич. 71849, 71859. Устойчивость систем 71857; 20793Бх. Р-ры макромолек. в-в 71850, 71859. Аэрозоли 72183—72185. История 70746.

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

71375. Новый элюент для разделения элементов группы актиноидов. Чоппин, Харви, Томпсон (A new eluant for the separation of the actinide elements. Choppin G. R., Harvey B. G., Thompson S. G., J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 1, 66—68 (англ.))

0,4 М р-р  $\alpha$ -оксизобутирата аммония (I) обеспечивает гораздо более четкое разделение лантанидов и актиноидов при их элюировании из катионообменной колонки, чем лактат аммония. При элюировании актиноидов р-ром I из смолы дауэкс-50 X-12 при 87° положение максимумов кривой элюирования по отношению к Сп характеризуется следующими коэфф. разделения: Mv 0,05, Fm 0,07, E 0,13, Cf 0,20, Bk 0,45, Cm 1,00, Am 1,45. Примерно так же располагаются родственные элементы по отношению к Cd при разделении лантанидов. Положение максимума кривой элюирования для Am, Cm и Cf смещается в сторону меньших объемов элюата с повышением  $\Gamma$ H элюирующего р-ра I. Н. П.

71376. Экстракция протактиния органическими растворителями. Гоббл, Голден, Маддок (The solvent extraction of protactinium. Goble A., Golden J., Maddock A. G., Canad. J. Chem., 1956, 34, № 3, 284—292 (англ.))

С помощью измерения  $\alpha$ -активности определен кажущийся коэфф. экстракции  $\eta$  (стиснение конц-ий в орг. и водн. фазах) при экстракции Ра из хлсридных, бромидных и нитратных р-рсов органич. р-рителями. При экстракции диизопропилкетном и диизобутилкетном из р-рсов Ра в HCl и HBr lg  $\eta$  растет линейно с lg C (C — конц-ия к-ты). Большие коэфф. активности к-т обуславливают большой наклон прямых lg  $\eta$  (lg C), равный 14 для HCl и 26 для HBr. При пересчете на активность  $a$  наклон lg  $\eta$  (lg  $a$ ) равен соответственно 5 и 9, что согласуется с наличием в водн. фазе  $\text{PaOCl}_3^{3-}$ , а в органич. фазе  $\text{H}_2\text{PaCl}_7$ . При экстракции из 6 н. и 8 н. HCl р-рами диизопропил- и диизобутилкетона в  $\text{C}_6\text{H}_6$   $\eta$  растет пропорционально ~ 5-й степени конц-ии кетона в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; очевидно, комплекс сольватируется 5 молекулами кетона. Бромидный комплекс Ра менее устойчив и труднее экстрагируется, чем хлсридный. При экстракции Ра из р-ров в  $\text{HNO}_3$  и в смесях  $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$  амиллацетатом  $\eta$  растет со временем контакта фаз. Если это время велико (24 часа и более),  $\eta$  растет пропорционально 3-й степени  $\text{C}_{\text{H}^+}$  и не зависит от  $\text{C}_{\text{NO}_3^-}$ ; возможный состав комплекса  $\text{HPaO}(\text{NO}_3)_4$ , а в водн. фазе  $\text{PaO}_2(\text{NO}_3)_4^{3-}$ . При экстракции из  $\text{HNO}_3$  бензольным р-ром амиллацетата  $\eta$  увеличивается пропорционально 2,3-й степени конц-ии эфира; число молекул амиллацетата, связанных с комплексом, не меняется со временем экстракции. Авторы считают, что извлечение Ра органич. р-рителями лучше вести из хлсридных р-рсов. И. С.

71377. Разделение кобальта и никеля методом экстракции растворителями с применением роданида и получение

солей кобальта, не содержащих никеля. Шарп, Уилкинсон (Solvent extraction separation of cobalt and nickel with thiocyanate and the preparation of nickel-free cobalt salts. Sharp Rodman A., Wilkinson Geoffrey, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 17, № 24, 6519—6521 (англ.))

Для получения очень чистого Со, применяющегося для мишеней при циклотронной бомбардировке, нецелесообразно увеличивать конц-ию  $\text{SCN}^-$  в водн. фазе выше 2 М, так как коэфф. распределения  $K_{\text{Co}}$  с дальнейшим повышением конц-ии возрастает незначительно. В конц. р-ры  $\text{Co}^{2+}$ , кроме 2 М  $\text{SCN}^-$ , нужно ввести для связывания Со в комплекс 13 молей  $\text{SCN}^-$  на 1 моль соли Со. Из 14 исследованных р-рителей самые низкие  $K_{\text{Ni}}$  получены с гексоном (I), метил- $n$ -амилкетаном и бутилацетатом. Понижение т-ры почти не влияет на  $K_{\text{Ni}}$ , но резко повышает  $K_{\text{Co}}$ . Поэтому Со экстрагируют с помощью I при 1°, вводя в водн. фазу 0,35 М  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и 5 М  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Слой I промывают затем 1 раз 5 М  $\text{NH}_4\text{SCN}$  при 1° и выпаривают досуха над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Этим способом можно выделить 99,5% Со и уменьшить содержание Ni в нем в  $10^4$  раз. С заменой  $\text{NH}_4\text{SCN}$  на NaSCN в водн. фазе коэфф. разделения  $K_{\text{Co}}/K_{\text{Ni}}$  увеличивается от 39 200 до 228 000. Однако в присутствии NaSCN в водн. фазе в I переходят значительные кол-ва Na, что авторы объясняют экстракцией комплекса  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SCN})_4$ . Н. П.

71378. Получение и свойства гидроокиси свинца. Робен (Préparation et propriétés de l'hydroxyde de plomb. Robin Jacques, Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 680—681 (франц.))

Прибавлением конц. р-ра  $\text{NH}_3$  к водн. р-ру  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  получают основной нитрат свинца (I). При нагревании I в термовесах со скоростью 150 град/час наблюдается потеря в весе 2,5—3,2% в интервале 100—350°, соответствующая переходу I  $\rightarrow$   $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (II). Вторая потеря в весе 7,2—7,6% при 400—550° связана с переходом  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PbO}$ . II, полученный из отмытого декантацией I нагреванием в течение ночи при 280—300°, представляет собой желто-кремовый порошок, устойчивый до 400°. Приведена порошковая структура II. Структура II не установлена, но показано, что она отлична от структур типа  $\text{CdI}_2$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . И. С.

71379. О кристаллической структуре и кислотных свойствах  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{SH}_2$ . Вейсс, Пласс, Вейсс (Über die Kristallstruktur und Säureeigenschaften von  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{SH}_2$ . Weiss Armin, Plass Reinhold, Weiss Alarich, Z. anorg. und allgem. Chem., 1956, 283, № 1—6, 390—400 (нем.))

$\text{AlBr}_3 \cdot \text{SH}_2$  (I) плавится при 98° в открытом и при 103° в запаянном капилляре; пикнометрически определенная плотность  $\rho$  I при кснматной т-ре равна 2,7; для расплавленного I при 104°  $\rho = 2,6$ . Рентгеноструктурное исследование методом Вейсберга указывает на тригональную сингонию (ф. гр.  $P \bar{3}m1$ ) с параметрами ре-

шетки:  $a$  7,8,  $c$  6,61 Å,  $n = 2$ ,  $\rho_{\text{рент}}$  2,74. Положение атомов: Br в 6 ( $i$ ) с  $x$  0,17<sub>0</sub> и  $z$  0,28<sub>3</sub>; Al и S в 2 ( $d$ ) с  $z$  0,17<sub>0</sub> и 0,18<sub>8</sub>. Координация атома Al — слегка искаженный тетраэдр; расстояния Al—3Br 2,34; Al—S 2,40; Br—Br 3,87 Å. Для лежащих друг над другом молекул расстояния Br—Br 3,70, Br—S 4,15; для соседних молекул в одной плоскости Br—Br 4,03, Br—S 4,00 Å. Р-ры I в  $C_6H_6$ , толуоле и ксилоле проводят ток на несколько порядков лучше, чем р-ры AlBr<sub>3</sub> или H<sub>2</sub>S. При электролизе I на катоде выделяется H<sub>2</sub>, на аноде — Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> и колл. S. Кондуктометрич. титрование р-ра I в  $C_6H_6$  анилином указывает на образование нерастворимой соли AlBr<sub>3</sub>·S(NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, легко разлагающейся на H<sub>2</sub>S и AlBr<sub>3</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>. При смешении р-ра I в  $C_6H_6$  с диазометаном образуются, в зависимости от отношения реагентов, сложные эфиры AlBr<sub>3</sub>·SHCH<sub>3</sub> (II) или AlBr<sub>3</sub>·S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (III). Эфир II образуется и при действии CH<sub>3</sub>SH на р-р Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> в CS<sub>2</sub> и является тяжелым маслом ( $\rho = 2,2$ ); III — белые кристаллы, плохо растворимые в  $C_6H_6$ ;  $\rho$  2,31; т-ра плавления в открытом и запаянном капиллярах соответственно 115 и 125°. При внесении Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> в диметилсульфид протекает бурная экзотермич. р-ция образования бесцветного AlBr<sub>3</sub>·2S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, т. пл. 72°, нерастворимого в  $C_6H_6$  и CS<sub>2</sub> и превращающегося в вакууме в III. И. Р.

**71380. О трифториде титана. Эрлих, Пицка** (Über Titantrifluorid. Ehrlich Paul, Pietzka Gerhard), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, 275, № 1—3, 121—140 (нем.)

Обсуждены и сравнены различные методы получения TiF<sub>3</sub> (I). Для получения наиболее чистых препаратов I рекомендована р-ция между гидридом Ti и HF-газом при 700° с последующей сублимацией продукта р-ции в высоком вакууме при ~950°. Синие кристаллы I не разлагаются на воздухе, устойчивы в разб. к-тах и щелочах, нерастворимы в воде и спирте. Магнитный момент I (1,75 $\mu_B$ ) соответствует моменту иона Ti<sup>3+</sup>. Решетка I ромбоэдрич.,  $a$  5,523 Å,  $\alpha$  58,88°,  $n = 2$ ,  $\rho_{\text{рент}}$  3,001,  $\rho$  2,98. При дисперсионировании I (выше 950°) образуются TiF<sub>4</sub> и Ti. Сравнены свойства I и других тригалогенидов Ti. А. Н.

**71381. Получение тетрахлорида титана высокой чистоты. Клейбо, Лесли, Гилкрист** (Preparation of titanium tetrachloride of high purity. Clabaugh W. Stanley, Leslie Robert T., Gilchrist Raleigh), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, 55, № 5, 261—264 (англ.)

Для очистки технич. TiCl<sub>4</sub> (I) от органич. примесей последние разрушают действием Br<sub>2</sub>. С этой целью TiCl<sub>4</sub> с добавкой 1% брома кипятят с обратным холодильником. После удаления избытка брома пропусканием тока воздуха TiCl<sub>4</sub> перегоняют. Если дистиллат содержит окрашенный бромид или хлорбромид титана, его обрабатывают током Cl<sub>2</sub> в присутствии AlCl<sub>3</sub>. Хорошие результаты дает разрушение примесей действием Cl<sub>2</sub>, высушенного пропусканием через конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. К I для ускорения окисления примесей добавляют ~2% AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и воду и, пропуская ток Cl<sub>2</sub>, кипятят суспензию с обратным холодильником в течение 2—6 час. Непрореагировавший Cl<sub>2</sub> удаляют пропусканием через кипятиль I тока воздуха, а затем продукт перегоняют. Желтый цвет дистиллата указывает на присутствие ванадия, который удаляют кипячением I в присутствии обезжиренных Si-стружек. Окончательное фракционирование осуществляют в отсутствие атмосферной влаги. Для удаления продуктов гидролиза I перегоняют в высоком вакууме в ампулы и получают продукт с чистотой 99,999 мол.%. Тройная точка полученного I 249,045°K. Н. П.

**71382. Фторсульфонат фтора. Дадли, Кейди, Эггерс** (Fluorine fluorosulfonate. Dudley Frank

B., Cady George H., Eggers David F., Jr.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 290—292 (англ.)

F—O—S(F)O<sub>2</sub> (I) образуется при действии F<sub>2</sub> на сульфаминовую к-ту при т-рах >200°. Лучший выход I (60%) имеет место при р-ции разб. азотом F<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> над AgF<sub>2</sub> при 220° и разделении конденсированных в охлаждаемой жидким O<sub>2</sub> ловушке продуктов (I и SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) фракционированием. Т. пл. I — 158,5°; давление пара при 179,6—242,3°K: lg  $p_{\text{мм}}$  = 6,56476—626,87/T—63906/T<sup>2</sup>; отсюда т. кип. —31,3°,  $\Delta H$  испарения 5,35 ккал/моль, константа Трутона 22,15. Пар I мономерен. Плотность жидкого I при т-рах от —65,5 до —74,05°,  $d = 2,4314—0,00325T$ . С р-рами NaOH или KJ I реагирует на холоду по ур-ниям I + 2OH<sup>—</sup> → SO<sub>3</sub>F<sup>—</sup> + F<sup>—</sup> + H<sub>2</sub>O + 0,5O<sub>2</sub> и I + 2I<sup>—</sup> → SO<sub>3</sub>F<sup>—</sup> + I<sub>2</sub> + F<sup>—</sup>. Молекула I или не обладает элементами симметрии, или имеет только плоскость симметрии. Сопоставлены ИК-спектры I, метилфторсульфоната (II), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O и литературные данные для SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и CF<sub>3</sub>O (II). Дано следующее отнесение частот (в см<sup>—1</sup>) для I и II: вал. кол. S—O 1501 и 1248 для I и 1465 и 1235 для II; вал. кол. S—O в группах SOF и SOCH<sub>3</sub> 789 и 787; вал. симм. кол. S—F 852 и 840; деф. кол. O—S—O 575 и 520; вал. кол. O—F 879 (только в I); O—CH<sub>3</sub> 1459 (только в II). И. Р.

**71383. Некоторые свойства основных солей меди. I.**

Получение основных солей при реакции гидроокиси меди с растворимыми солями. Готье (Quelques propriétés des sels basiques de cuivre. I. Préparation par action de l'hydroxyde de cuivre sur certains sels solubles de ce métal. Gauthier Jean), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 661—664 (франц.)

К взвеси Cu(OH)<sub>2</sub> в воде прибавляли р-р соли меди в отношении соль : гидроокись = 1 : 3 с ~10%-ным избытком гидроокиси. Перемешивали 5—15 мин., отфильтровывали и промывали осадок и определяли состав оставшегося р-ра. Показано, что высушенная гидроокись реагирует значительно медленнее, чем свежеприготовленная паста. Соли неорганич. и сильных органич. к-т: хлорид, сульфат, нитрат, хлорат, формат и трихлорацетат Cu — быстро реагируют с Cu(OH)<sub>2</sub>, давая зелено-желтую основную соль типа CuSO<sub>4</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub>. Быстрее всех реагирует CuCl<sub>2</sub>. Автор считает, что при осаждении р-ров солей Cu(2+) щелочами первоначально всегда образуется Cu(OH)<sub>2</sub>, а затем уже гидроокись реагирует с Cu<sup>2+</sup> и анионом, давая основную соль. Соли слабых органич. к-т: ацетат, пропионат, монохлор- и монобромацетат Cu — в разб. (0,05 н.) р-рах не реагируют с Cu(OH)<sub>2</sub>, а в 0,25 н. р-ре образуют синюю основную соль с отношением соль : гидроокись : вода = 1 : 1 : 5, растворимую в воде и разлагающуюся при разбавлении. И. С.

**71384. О гидридохлоридах щелочноземельных металлов. Эрлих, Альт, Генч** (Über die Hydridchloride der Erdalkalimetalle. Ehrlich Paul, Alt Bernhard, Gentsch Leonore), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 283, № 1—6, 58—73 (нем.)

Гидридохлориды MHCl, где M = Ca (I), Sr (II), Ba (III), получены сплавлением гидридов металлов или металлов с безводн. хлоридами в атмосфере H<sub>2</sub> при 900°. MHCl бурно реагируют с водой, выделяя H<sub>2</sub>; на воздухе они быстро распадаются в белые расплывающиеся порошки. MHCl нерастворимы в углеводородах и их хлоропроизводных, эфире, хинолине, пиридине и т. п. MHCl — бесцветные, блестящие, похожие на слюду листочки; из-за сетки взаимно перпендикулярных тонких трещин толстые слои II кажутся красно-коричневыми, а III — черными. Твердые славы I, II и III с высоким содержанием MCl<sub>2</sub> (80—98 мол.%) окрашены соответственно в желтый, желто-коричневый и красный цвета. Облучение рентгеновскими лучами вызывает длительно сохраняющееся окрашивание I в желтоватый, II — в красный и III — в зеленый цвета. Т. разл.

Ф., J. г.),  
англ.)  
и F<sub>2</sub> на  
выход  
а и SO<sub>2</sub>  
ованых  
ов (и  
плавле  
87/Т—  
спарения  
I моно  
—65,5 до  
ОН или  
2ОН—  
— + J<sub>2</sub>  
симмет-  
опостав-  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O  
ано сле-  
ал. кол.  
II; вал.  
87; вал.  
О 575  
О—CH<sub>3</sub>  
И. Р.  
медн. I  
оси меди  
ropriétés  
action de  
ce mé-  
France,  
ли меди  
м избыт-  
фильтро-  
ав остав-  
ис реак-  
овленная  
хлорид,  
ат Cu—  
основ-  
еагирует  
и Cu(2+)  
Cu(OH)<sub>2</sub>  
м, давая  
пропо-  
(0,05 н.)  
образуют  
оокисля:  
ующихся  
И. С.  
металлов  
chloride  
Berg-  
und all-  
Ba (III),  
металлов  
е. МНСI  
они бы-  
порошки.  
производ-  
бесцвет-  
за сетки  
ые слои  
Твердые  
е (80—98  
коричне-  
лучами  
I в жел-  
Т. разл.

при 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. для I, II и III равны соответственно ~630, ~740 и ~760°. Диаграммы плавкости систем МНСI—MCl<sub>2</sub> (в запаянных тиглях в атмосфере Н<sub>2</sub>) сходны и являются простыми диаграммами с одним максимумом. I, II и III конгруэнтно плавятся при 700, 840 и 845° и не растворяют в твердом состоянии ни МН<sub>2</sub>, ни МСI<sub>2</sub>; более легконплавки эвтектики с МСI<sub>2</sub> (602°, 22 мол.% СаН<sub>2</sub>; 680°, 21 мол.% SrН<sub>2</sub>; 772°, 27 мол.% ВаН<sub>2</sub>), линии кристаллизации МСI<sub>2</sub> вогнуты к оси т-р. Эвтектики I, II и III с МН<sub>2</sub> плавятся при 668, 780 и ~800°. МНСI кристаллизуется в тетрагональной сингонии (тип PbFCl), ф. гр. D<sub>2h</sub><sup>14</sup>—P 4/nmm, n=2; параметры решетки a и c (в кХ) равны: I 3,84<sub>3</sub> и 6,84<sub>7</sub>; II 4,09<sub>2</sub> и 6,94<sub>7</sub>, III 4,39<sub>0</sub> и 7,18<sub>8</sub>; ρ соответственно 2,45, 3,48 и 4,08 и на 1,5—2% ниже вычисленных. Для I, II и III параметры z<sub>M</sub> 0,14<sub>6</sub>, 0,19<sub>9</sub> и 0,21<sub>5</sub>; z<sub>Cl</sub> 0,69<sub>8</sub>, 0,66 и 0,65. Межатомные расстояния (в кХ) для M—M, Cl—Cl, M—Cl, M—H, M—H и Cl—H равны: для I 3,37; 3,81; 2,93; 2,72; 2,16 и 2,84; для II 4,00, 3,66; 3,05; 2,90; 2,47 и 3,12; для III 4,39; 3,78; 3,13; 3,11; 2,69 и 3,34.

И. Р.  
71385. Гидраты тетрафторида циркония. Д'Ай, Берден, Харпер (The hydrates of zirconium tetrafluoride. D'Eye R. W. M., Burden J. P., Harper E. A.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 3, 192—195 (англ.)

Растворением гидроокиси Zr в двукратном избытке 40%-ной HF и выпариванием досуха осветленного центрифугированием р-ра получен ZrF<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (I). При обработке твердого ZrOCl<sub>2</sub> недостатком (90% от теории) 40%-ной HF, центрифугировании и промывании осадка разб. HF образуется I, содержащий примесь ZrF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (II); при промывании ацетоном и сушке на воздухе или сушке в вакууме эта смесь полностью превращается в II. Гидрат II начинает разлагаться выше 250° или, в вакууме, выше 170°, образуя неидентифицированную фазу. I дегидратируется до II при нагревании на воздухе до 100°; при 400° образуются ZrOF<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>, а при 500°—ZrO<sub>2</sub>. Дебаграмма I не расшифрована. II не изоструктурен гидратам ThF<sub>4</sub> и UF<sub>4</sub> (РЖХим, 1956, 35601, 39293); он имеет тетрагональную решетку, a 7,70 ± 0,01, c 11,63 ± 0,01 кХ; n=8, ρ<sub>теор.</sub> 3,54; ρ 3,30.

И. Р.

71386. Надванадаты Шейера. Бельтран, Кастаньо, Кастаньо (Los peroxivanadatos de Scheuer. Beltrán J., Castaño A., Castaño F.), An. Real soc. española fis. y quim., 1956, B52, № 2, 105—110 (исп.; рез. англ.)

Надванадаты (Scheuer A., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1898, 16, 284) получались действием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на избыток метаванадата. Из смеси 26,6 г KVO<sub>3</sub> в 125 мл воды и 22,5 мл 17 н. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> после 5 мин. перемешивания и охлаждения до 5° выпали чешуйки KVO<sub>4</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O. Из фильтрата после 10—12 мин. перемешивания в охлаждающей смеси выделились желто-бурые кристаллы K<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Из фильтрата от последнего соединения при добавлении 60 мл этанола при 24° выпали оранжевые кристаллы 5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3K<sub>2</sub>O·5H<sub>2</sub>O. NH<sub>4</sub>VO<sub>4</sub> получен действием 1,9 н. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на избыток NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>. При действии на KVO<sub>3</sub> большого избытка H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> получено соединение KVO<sub>3</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O.

К. Г.

71387. Фторохлораты. Митра, Рай (Fluochlorates. Mitra Griharati, Ray Ashimbikash), Sci. and Culture, 1956, 21, № 7, 379—380 (англ.)

Растворимые фторохлораты (Ф) 2-валентных металлов получены длительным нагреванием в Pt-чашке эквимольной смеси фторида и хлората металла в присутствии CH<sub>3</sub>COOH или HNO<sub>3</sub> (последняя не служит окислителем). Нерастворимые Ф могут быть получены р-циями двойного обмена в р-рах. Получены MClO<sub>3</sub>F·nH<sub>2</sub>O, где M—Cu, n=5; M—Cd, n=3/2, M—Ni, Zn и Co, n=6 или 7. Эти Ф гигроскопичны и очень хорошо растворимы в воде. Так как связь F—Cl ковалентна, то ион Ca<sup>2+</sup> не осаждает F<sup>-</sup> из Ф на холоду; осадок CaF<sub>2</sub>

медленно образуется при кипячении, но для полного разложения ClO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> необходимо плавление с карбонатами щел. металлов. Получены также комплексные амминсоли и двойные соли ClO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup>. Результаты рентгеноструктурного анализа, исследования электропроводности р-ров и применения других физ. методов подтверждают существование иона ClO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> и указывают на изоморфизм ионов ClO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> и AsO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup>.

И. Р.

71388. О смешанном ферроцианиде лития и цезия. Таиана и И. В. Сейфер Г. Б., Ж. неорганической химии, 1956, 1, № 1, 64—65

При действии рассчитанного кол-ва CsCl на конц. р-р Li<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] образуется муть, которая после 12 час. отстаивания переходит в мелкокристаллич. осадок, заметный растворимый в воде. После промывания осадка 25%-ным спиртом и высушивания на воздухе его состав, по данным анализа, отвечает ф-ле Cs<sub>3</sub>Li[Fe(CN)<sub>6</sub>].

Н. П.

71389. О комплексах солей калия и аммония с 1,10-фенантролином. Херцог (Über Komplexe von Kalium- und Ammoniumsalzen mit 1,10-Phenanthrolin. Herzog S.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 5, 105—106 (нем.)

При введении KJ или RbJ в насыщ. водн. р-р 1,10-фенантролина (Phen) выделяются белые иглы комплексов, разлагающихся при промывании водой. KJ·2Phen (I) получен введением KJ в р-р Phen·H<sub>2</sub>O в абс. спирте при 80° и охлаждением р-ра. Т. пл. 182°. Растворением Phen·H<sub>2</sub>O в горячем почти насыщ. р-ре NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> и медленным охлаждением выделены белые иглы NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>·2Phen (II), т. пл. 244°; устойчивость II по отношению к воде объяснена образованием водородных связей между NH<sub>4</sub> и атомами N в Phen. 2,2'-Дипиридил не образует аналогичных комплексов, что приписано стремлению атомов N в нем находиться в транс-положении.

И. Р.

71390. Комплексные медные соли α-оксикислот. П. Три-мезотартратотетраацпроаты. Аблоу А. В., Баттыр Д. Г., Ж. неорганической химии, 1956, 1, № 2, 251—256

С целью выяснения влияния пространственной конфигурации стереоизомерных винных к-т на комплексобразование изучены медные комплексные соли мезовинной к-ты, образующиеся в нейтр. среде. При потенциометрич. титровании системы CuSO<sub>4</sub>—мезотартрат К обнаружен скачок потенциала при добавлении 1,21 г-экв щелочи (у винной к-ты 1,25 г-экв). Кристаллич. CuC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·13/4 H<sub>2</sub>O полностью растворяется в 1,21 г-экв щелочи с образованием нейтр. лазорево-синего р-ра, из которого выделены кристаллич. соли: K<sub>3</sub>[Cu<sub>4</sub>C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>18</sub>]·7H<sub>2</sub>O (таблички лазорево-синего цвета) и Na<sub>3</sub>[Cu<sub>4</sub>C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>18</sub>]·11H<sub>2</sub>O (синего цвета). Р-циями двойного обмена получены светлоголубые призмы Rb<sub>3</sub>[Cu<sub>4</sub>C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>18</sub>]·4H<sub>2</sub>O и синефиолетовые иглы [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O][Cu<sub>4</sub>C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>18</sub>]·10H<sub>2</sub>O. Состав комплексного аниона такой же, как и у d-винной к-ты. Комплексные соли мезовинной к-ты отличаются от солей d-винной кислоты только другим содержанием кристаллизационной воды и растворимостью. Обсуждая строение медных комплексных солей винных к-т, авторы отвергают тип связи, предложенный Пфейфером (Pfeiffer P., Simons H., Schmitz E., Z. anorgan. Chem., 1931, 487, 219) и приводят дополнительные доказательства в пользу строения комплексного аниона [Cu<sub>4</sub>C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>18</sub>]<sup>3-</sup>, предложенного в части I (РЖХим, 1955, 7343), согласно которому атом Си связан с карбоксильной группой и одной гидроксильной, находящейся в α-положении к ней.

А. А.

71391. О внутренних комплексных солях азосоединений.

III. Взаимодействие солей меди с некоторыми o-окси- и o-амино-o'-алкокси- и o'-арокси-моноазосоединениями. Мур В. И., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 384—389  
Этоксиназосоединения, подобно метоксипроизводным (часть II, РЖХим, 1955, 48715), образуют с CuCl<sub>2</sub> мо-



номерные молекулы комплексов состава 1:1. *o*-Окси- и *o*-амино-*o*'-феноксизосоединения не дают с *Si* комплексов состава 1:1, что автор приписывает оттягиванию фенилом неподеленной электронной пары от *O*, вследствие чего связь между *O* феноксигруппы и *Si* не осуществляется. При взаимодействии  $\text{CuCl}_2$  с азосоединением, полученным из диазосоединения *o*-амино-*o*'-метоксифенилового эфира и  $\beta$ -нафтола, образуется комплекс состава 1:2. По предположению автора, образование этого соединения, как и превращение *Si*-солей *o*-окси- и *o*-амино-*o*'-алоксизосоединений состава 1:1 в комплексы 1:2, происходит через промежуточный продукт. Комплексы *Si* с *o*-метокси- и *o*-этоксифенолазо- $\beta$ -нафтолом состава 1:1 переходят в комплексы 1:2 на холоду при действии водно-спирт. р-ров пиридина (I) и этаноламина (II) или при кипячении с р-рами  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в присутствии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Эти реагенты по убывающему влиянию на скорость превращения комплексов располагаются в ряд:  $\text{NH}_4\text{OH} > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{CH}_3\text{COONa} > \text{H}_2\text{O}$ . При нагревании I и II с комплексами *Si* с *o*-окси- и *o*-амино-*o*'-алоксизосоединениями состава 1:1 последние дезаилируются и переходят в комплексы *o*-окси- и *o*-амино-*o*'-алоксизосоединений. Такие комплексы образуются непосредственно из соответствующих *o*-окси- и *o*-амино-*o*'-алоксизосоединений,  $\text{SiSO}_4$  и I (или II) при нагревании. Они содержат 1 атом *Si*, 1 молекулу азосоединения и 1 молекулу I или II. Получены следующие комплексы *Si* (в скобках состав и *t*-ра плавления): с *o*-этоксифенолазо- $\beta$ -нафтолом (1:1, 160°; 1:2, 244–245°), с 1-фенил-3-метил-4-(*o*-этоксифенолазо-)-5-пиразолоном (1:1, 207–208°), с *o*-этоксифенолазо- $\beta$ -нафтиламином (1:1, 177–179°), с 1-фенил-3-метил-4-(*o*-этоксифенолазо-)-5-аминопиразолом (1:1, 186–187°), с *o*-феноксифенолазо- $\beta$ -нафтолом (1:2, 209°), с 1-фенил-3-метил-4-(*o*-феноксифенолазо-)-5-пиразолоном (1:2, 213,5–215°), *o*-феноксифенолазо- $\beta$ -нафтиламином (1:2, 140–145°), с красителем из *o*-амино-*o*'-метоксифенилового эфира и  $\beta$ -нафтола (1:2, 210°), с *o*-оксифенолазо- $\beta$ -нафтолом и II (1:1):

**71392. Комплексы трехвалентного вольфрама. Йонасен, Кантор, Тарси** (Complexes of tungsten (III). Jonassen Hans B., Cantor Stanley, Tarsey Alexandre R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 271–272 (англ.)

При длительном кипячении  $\text{K}_2\text{W}_2\text{Cl}_9$  (I) с пиридином или анилином в атмосфере  $\text{Na}$  большая часть I растворяется; из р-ра, отделенного от не имеющего постоянного состава осадка, введением большого избытка эфира высаливаются диамагнитные неэлектролиты  $\text{W}_2\text{Cl}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$  (II) и  $\text{W}_2\text{Cl}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$  (III), перекристаллизовывающиеся из тех же р-рителей. II и III не растворимы в воде, частично растворимы в эфире или бензоле. Из ИК-спектров I, II и III выведено, что при замещении хлора в  $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$  на амин строение комплекса (Brosset C., Nature, 1935, 135, 874) не изменяется.

**71393. Образование и свойства катионного комплекса трехвалентного хрома с мышьяковой кислотой. Зимо, Баумгартель** (Bildung und Eigenschaften eines kationischen Komplexes des dreiwertigen Chroms mit Arsensäure. Simon A., Baumgärtel E.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 282, № 1–6, 307–323 (нем.)

При смешении кислых р-ров  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  образуется изумрудно-зеленый р-р  $[\text{Cr}(\text{HAsO}_4)]^+$  (I); нитрат этого комплекса очень легко растворим. Свойства и состав I изучены измерением электропроводности, рН, чисел переноса и *t*-р замерзания р-ров. I обратимо отщепляет протон. Рост кон-ни благоприятствует ассоциации I. Увеличение протолиза при разбавлении спо-

собствует р-ции  $2 \text{I} \rightleftharpoons [\text{CrAsO}_4 \cdot \text{CrHAsO}_4]^+ + \text{H}^+$ . Равновесия в р-ре устанавливаются медленно.

**71394. Изонитрильные комплексы одновалентного марганца. Сообщение I. Сакко. Сообщение II. Сакко, Нальдини** (Complessi isonitrici del manganese monovalente. Nota I. Sacco Adriano. Nota II. Sacco Adriano, Naldini Luciana), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 1–3, 201–210

I. Подробное изложение предварительного сообщения (РЖХим, 1956, 32223). Эквимольная смесь  $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]\text{I}$  (I) и  $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]\text{I}_3$  (II) получена р-цией между  $\text{MnJ}_2$  и  $\text{CNR}$ . Для разделения I и II использовалась нерастворимость II в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . Комплекс I может быть превращен в II обработкой спирт. р-ром иода, а II в I — восстановлением водн. р-рами  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSO}_3^-$  или  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Растворимость I в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  зависит от характера органич. радикала R и уменьшается в порядке:  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 > n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4 > >\text{C}_6\text{H}_5 > n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ . При взаимодействии I с  $\text{AgClO}_4$  или  $\text{NaClO}_4$  получены  $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]\text{ClO}_4$  (III), малорастворимые в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , растворимые в ряде органич. р-рителей и устойчивые при *t*-рах до 210–230°. В  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  I и III диссоциируют. Данные по электропроводности характеризуют их как одно-одновалентные электролиты.

II. Описаны комплексы типа  $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{ClO}_4$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{PF}_6$ , полученные р-циями двойного обмена, исходя из соответствующих комплексных иодидов. Все эти комплексы диамагнитны, диссоциируют в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , не реагируют с  $\text{NH}_4\text{OH}$ , растворимы в ряде органич. р-рителей и устойчивы до 200°, кроме хлората, разлагающегося при 118°.

**71395. Заметка о комплексах хлорного железа с хлор-окисью фосфора. Дадапе, Рао** (Note on the complexes of ferric chloride with phosphorus oxychloride. Dadape V. V., Rao M. R. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6192–6194 (англ.)

При р-ции  $\text{FeCl}_3$  (I) с избытком  $\text{POCl}_3$  (II) при 95°, после удаления непрореагировавшего II, остается темнокрасный р-р, из которого нагреванием при 35° под уменьшенным давлением выделены красные кристаллы  $2\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{POCl}_3$  (III). Нагреванием III при 50° и давл. 2–3 мм рт. ст. в течение 1 часа выделены коричневые кристаллы  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  (IV). III и IV могут быть также получены действием паров II на безводн. I при 200°. Существование III и IV подтверждается различными методами физ.-хим. анализа системы I–II (определение *t*-р плавления, давления пара, уд. электропроводности р-ров в нитробензоле). *t*-ры плавления III и IV равны соответственно  $98 \pm 0,2^\circ$  и  $119 \pm 0,2^\circ$ , давление пара при 40° 12,2 и 1,2–1,3 мм рт. ст. Спектр поглощения I в интервале 400–800 мμ в нитробензольном р-ре имеет максимумы поглощения при 500 и 720 мμ; III и IV имеют максимумы только при 500 мμ. Криоскопич. определенные мол. веса III и IV в нитробензольных р-рах равны соответственно 310,0 и 344,0, значительно отклоняясь для III от вычисленной величины (785,5). Это расхождение авторы объясняют диссоциацией III по ур-нию  $2\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{POCl}_3 \rightleftharpoons 2(\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3) + \text{POCl}_3$ . Превышение уд. электропроводности IV над суммой ее значений для отдельных компонентов авторы приписывают диссоциации комплекса на  $\text{FeCl}_4^-$  и  $\text{POCl}_3^+$ . Оба комплекса могут быть перекристаллизованы из  $\text{CCl}_4$  без изменения состава. Н. П.

**71396. Получение нитрозилкарбонила кобальта дитионитным методом. Бор, Мохан** (Die Herstellung von Kobaltnitrosylcarbonyl nach der Dithionitmethode. Bor Gy., Mohai B.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 8, № 4, 335–344 (нем.; пер. русс., англ.); Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl. 1955, 6, № 3–4, 387–394 (венг.)

В р-р  $\text{Co}(\text{NO})_2$ , содержащий 0,2–2,0 г/л  $\text{Co}^{2+}$ , прибавляют  $\text{NH}_4\text{OH}$  в 5–25-кратном избытке против необходимого для образования гексамминкомплекса. Затем прибавляют не-

большой избыток аммиачного р-ра  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  и пропускают  $\text{CO}$ . В полученный р-р пропускают окис азота. Образующийся летучий  $\text{Co}(\text{CO})_5\text{NO}$  (I) отгоняют с током  $\text{NO}$  и улавливают в охлажденной до  $-70^\circ$  ловушке в виде оранжево-красных кристаллов. При комнатной т-ре I — темнокрасная сильноподвижная жидкость, т. пл.  $-1,5^\circ$ ,  $d_{20}^{20}$  1,476. Выход I не превышает 50%; авторы полагают, что при пропускании  $\text{NO}$  одновременно с нитрозилкарбонилем образуется вследствие диспропорционирования эквивалентное кол-во остающегося в р-ре комплекса неизвестного состава.

И. С.

**71397. Комплексы двух- и трехвалентного кобальта с бензимидазолом и бензипиразолом.** Камби, Канолика (Complotti cobaltosi e cobaltici del benzimidazolo e del benzopirazolo. Cambi Livio, Canonica Luigi), Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, 20, № 1, 17—18 (итал.).

Водный р-р бензимидазола восстанавливает нитритоаммиакаты  $\text{Co}(3+)$ . Смешанные бензимидазольные комплексы  $\text{Co}(3+) - \text{Co}(2+)$  выделить не удалось. Бензипиразол (I) осаждает из спирт. р-ра  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  — коричневый осадок с отношением  $\text{Co} : \text{I} = 1 : 1$  и  $\mu = 1,74 \mu_B$ . Разложение осадка конц.  $\text{HCl}$  не сопровождается выделением  $\text{Cl}_2$ . При взаимодействии между I и нитритоаммиакатами  $\text{Co}(3+)$  получены комплексы типа  $[\text{Benz}]_2\text{Co}^{(3+)}\text{OH}]_2\text{Co}^{(2+)}$  с  $\mu = 1,26 \mu_B$ , где  $\text{Benz} = \text{I}$ .

Б. К.

**71398. Получение координационных соединений хлорида палладия с 1,2,3-бензтриазолом.** Вильсон, Вильсон (Preparation of palladium (II) chloride-1,2,3-benzotriazole coordination compounds. Wilson Ray F., Wilson Louberta E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6204—6205 (англ.).

При давлении избытка р-ра 1,2,3-бензтриазола (I) в 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  к подкисленному ацетатной смесью р-ру  $\text{PdCl}_2$  выпадает белый осадок, состав которого после промывания  $\text{HCl}$  (1 : 100) и водой и высушивания при  $110^\circ$  отвечает ф-ле  $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2)_2\text{Cl}_2$  (II). Если конц-ия  $\text{PdCl}_2$  в смеси несколько выше, чем конц-ия I, то выпадает красно-коричневый осадок, который после фильтрования, промывки и сушки имеет состав, отвечающий ф-ле  $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2)_2\text{Cl}_2$  (III). Комплексы II и III устойчивы к нагреванию до  $300^\circ$ , умеренно растворимы в теплой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но очень трудно растворимы в большинстве органич. р-рителей и конц. неорганич. к-т.

Н. П.

**71399. Комплексы осмия с этилендиаминном.** Двайр, Хогарт (Osmium complexes with ethylenediamine. Dwyer F. P., Hogarth J. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6152—6154 (англ.).

Описан ряд комплексов  $\text{Os}$ , в части ксрдинированы  $\beta$ -аминоэтиламидогруппы, сбраующиеся в результате степенения прстоа от этилендиамина (RH). При постепенном введении сухого  $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$  в RH при  $8-10^\circ$  происходит сильно экзотермич. р-ция; после нагревания смеси до  $40-50^\circ$  в течение 3—4 мин. и охлаждения до  $10^\circ$  выделяется розовый  $[\text{OsR}_2(\text{RH})_2]\text{Br}_2$  (I), не реагирующий с  $\text{NH}_3$  при 6 атм и  $25-150^\circ$ ; при  $200-250^\circ$  RH частично замещается на  $\text{NH}_3$ . Введением  $\text{NaI}$  в волн. р-р неочищ. I получены розовые пластинки  $[\text{OsR}_2(\text{RH})_2]_2$  (II), молярная электропроводность ( $\Lambda$ ) которого в 0,001 M р-р равна  $290 \text{ ом}^{-1}$ . I является слабым окислителем ( $K_{\text{дисс}} = 6 \cdot 10^{-9}$ ); при действии 1 мл 5 п.  $\text{HBr}$  в р-р 0,5 г I 15 мл воды ссаждается зеленый  $[\text{OsR}(\text{RH})_2]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (III). Первоначально зеленый р-р III в воде быстро розовеет; величины  $\Lambda$  для 0,002 и 0,001 M р-ров (450 и  $520 \text{ ом}^{-1}$ ) указывают на значительный гидролиз III. Введением  $\text{HCl}$  и  $\text{NaI}$  в р-р I получены кирпичные пластинки  $[\text{OsR}(\text{RH})_2]_2$ . Эффективные магнитные моменты  $\mu$  I и III одинаковы и равны  $0,4 \mu_B$ .

Получить соединения  $[\text{Os}(\text{RH})_3]^{4+}$ ,  $[\text{OsR}_2(\text{RH})]^{3+}$  или  $[\text{OsR}_4]^{2+}$  не удалось. Комплекс  $\text{Os}(3+)$ , желтый

$[\text{Os}(\text{RH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (IV), выделен введением гидросульфита  $\text{Na}$  во взвесь II в воде и осаждением р-ра введением  $\text{NaI}$ ;  $\mu = 1,5 - 1,6 \mu_B$ . Р-р IV в воде бесцветен, восстанавливает  $\text{Ag}^+$  до  $\text{Ag}$  и быстро окисляется воздухом, особенно в шел. среде; в присутствии  $\text{Cl}^-$  или  $\text{Br}^-$  легко образуются соли со смешанными анионами, напр.  $[\text{Os}(\text{RH})_3]\text{Cl}_2$ . Растирением IV с влажным  $\text{AgCl}$  и введением конц.  $\text{HCl}$  в фильтрат осажены белые иглы  $[\text{Os}(\text{RH})_3]\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Нагреванием 1 г II с 1 мл безводн. RH в вакууме получен зеленый р-р, затвердевающий при охлаждении в неполученный чистым диамагнитный  $[\text{OsR}_2(\text{RH})_2]_2$  (V), в котором предположено наличие  $d^4sp^2$ -связей; р-р V легко окисляется воздухом. При пропускании сухого воздуха через нагретую до  $90-100^\circ$  смесь II и RH получена кирпичная смола; растворением ее в гсрчем  $\text{CH}_3\text{OH}$  и фракционированным осаждением эфиром получены распадающиеся на воздухе черный  $[\text{OsR}_3(\text{RH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (VI) и кирпичный  $[\text{OsR}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (VII), являющиеся комплексами  $\text{Os}(5+)$  и  $\text{Os}(6+)$  соответственно. Для VI  $\mu = 1,6 - 1,8 \mu_B$ , в 0,0001 M р-ре  $\Lambda = 252 \text{ ом}^{-1}$ ; комплекс VII диамагнитен, в 0,001 M р-ре  $\Lambda = 245 \text{ ом}^{-1}$ . Попытки расщепить комплексы I, III и IV на оптич. изомеры не привели к успеху. И. Р.

**71400. Биуретовая реакция в химии комплексных соединений. II. Строение внутрикомплексных соединений меди с протеннами в щелочном растворе.** Катэ, Комуре, Сонэ (ビウレット反応の錯錯化学的研究, 第 2 報. アルカリ性溶液内における銅-蛋白質錯錯の構造. 加藤方貞, 小室保之, 曾根興三), 日本化学雑誌, Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure, Chem. Sec., 1955, 76, № 9, 1034—1046 (япон.).

Спектрофотометрически исследованы внутрикомплексные соединения  $\text{Cu}$  с протеннами в шел. р-ре и проведено сравнение их с изученными ранее комплексами  $\text{Cu}$  с биуретом (часть I, РЖХим, 1956, 28764). Особое внимание уделялось поправке на растворимость  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в р-рах с высокой конц-ией щелочи.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 5, 3514. Т. Katsurai

**71401. Предполагаемое строение солей двухвалентной меди с  $\alpha$ -ацилиноксимами.** Зутер, Уэст (A proposed structure for the copper (II) salts of  $\alpha$ -acyloin oximes. Suter Hans A., West Philip W.), Analyt. chim. acta, 1955, 13, № 6, 501—507 (англ.; рез. нем., франц.).

2,2'-теиноноксим, метилбензонноксим,  $\alpha$ -оксинизобутирофеноноксим и  $\alpha$ -оксинацетофеноноксим, подобно бензонноксиму, образуют с  $\text{Cu}(2+)$  комплексы состава 1 : 1, не растворимые в воде. С целью определения строения этих комплексов проведено сравнительное изучение их растворимости в  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , Еп, этилендиаминтетрауксусной к-те,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , изопропиламин, пиперидине, триэтиламин,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ ,  $\alpha$ -пиколине и других аминах. Соли  $\text{Cu}(2+)$  с оксимами, являющимися производными ароматич. альдегидов или алифатич. альдегидов, содержащих  $>4$  атомов в молекуле, как правило, не растворимы или малорастворимы в аммиаке. Нерастворимость солей  $\text{Cu}(2+)$  авторы приписывают образованию полимерных комплексов, в которых гидрофобные фенильные или многоатомные алифатич. радикалы экранируют атомы  $\text{Cu}$  от действия молекул  $\text{NH}_3$ . Соли фенил- и бензилбензонноксима из-за стерич. затруднений не образуют полимерных структур, и поэтому растворимы в  $\text{NH}_3$ . Для всех солей  $\text{Cu}(2+)$  лучшими р-рителями являются органич. жидкости, содержащие гидрофильные и гидрофобные группы. Так, некоторые из исследованных комплексов удовлетворительно растворимы в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ , и все комплексы хорошо растворимы в Еп. Синюю окраску растворов в Еп авторы приписывают разложению комплексов под действием р-рителя.

Н. П.

**71402. О константах устойчивости пиколинов двухвалентных металлов.** Тома, Пари (Sur la détermina-

tion des constantes de stabilité des picolates de métaux bivalents. Thomas Germaine, Paris Re-né A.), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 9, 1164—1166 (франц.)

Потенциометрическим методом Бьеррума определены константы нестойкости внутрикомплексных солей ряда 2-валентных металлов ( $M^{2+}$ ) с анионом пиколиновой к-ты ( $Pic$ ). Равновесиям  $M^{2+} + 2Pic \rightleftharpoons MPic_2$  отвечают величины  $pK$ , найденные для Zn, Co, Fe, Cd, Pb, Hg и Mn, соответственно равные 9,26; 9,20; 8,46; 8,20; 8,14; 8,04 и 6,30. Полярографич. методом для Cu, Cd и Pb найдены  $pK$  15,5; 8,7 и 7,4. Спектрофотометрич. методом для Cu и Fe найдены  $pK$  15,2 и 8,6. Для Ni установлено связывание трех  $Pic$  в комплексе  $NiPic_3$ . Для исследованного ряда  $M^{2+}$  отмечается совпадение последовательности уменьшения прочности комплексов с пиколиновой к-той и с аминифенолом; в тех и других циклы состоят из одних и тех же атомов.

Л. В.

71403. Ионные равновесия в растворах иодида кадмия. Кентен, Пельтье (Les équilibres ioniques en solutions aqueuses d'iodure de cadmium. Quintin Marguerite, Pelletier Simonne), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 54, № 2, 226—239 (франц.)

Спектрофотометрический метод позволяет обнаружить в р-рах  $CdJ_2$  лишь образование комплекса  $CdJ_4^{2-}$ . Потенциометрич. методом установлено образование  $CdJ^+$ ,  $CdJ_2$ ,  $CdJ_3^-$  и  $CdJ_4^{2-}$ . Методами непрерывных изменений и функции образования найдены значения констант устойчивости при 25° и различных ионных силах ( $\mu$ ). При  $\mu = 6$  M ступенчатые константы образования  $pK_1 = -1,778$ ;  $pK_2 = -0,886$ ;  $pK_3 = -1,492$ ;  $pK_4 = -1,471$ . Близость величин  $pK_n$  указывает, по мнению авторов, что энергия всех четырех связей, образуемых атомом Cd, примерно одного порядка. Рассчитаны кол-ва различных ионов в р-рах  $CdJ_2$ ; до средних конц-ий преобладает ион  $CdJ^+$ . В сильно разб. р-рах  $CdJ_2$  из-за гидролиза присутствуют растворимые комплексы  $CdJOH$ ; их образование предшествует образованию  $Cd(OH)_2$ .

И. С.

71404. О галогенидных комплексах цинка, кадмия и ртути в водных растворах. Щукарев С. А., Лилич Л. С., Латышева В. А., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 2, 225—231

Ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  могут образовывать с галогенами (X) в водн. р-рах гидратированные комплексные ионы типа  $MX^+$ ,  $MX_2$ ,  $MX_3^-$  и  $MX_4^{2-}$ , устойчивость которых в ряду  $Zn - Cd - Hg$  повышается. В то время как у галогенидных комплексов Cd и Hg устойчивость возрастает от хлоридов к иодидам («нормальный» ряд), для галогенидов Zn получен «обращенный» ряд, в котором она возрастает от иодидов к хлоридам. Эту особенность Zn авторы объясняют тем, что разность средних энергий образования газообразных комплексов хлоридов и иодидов из соответствующих газообразных ионов ( $E_{MCl} - E_{MI}$ ) для комплексов Zn ближе к разности энергий гидратации ионов  $Cl^-$  и  $I^-$  ( $h_{Cl^-} - h_{I^-} = 16$  ккал), чем для комплексов Cd и Hg, у которых  $E_{MCl} - E_{MI} \ll h_{Cl^-} - h_{I^-}$ . Для последнего случая изменение  $\Delta H$  образования хлоридных комплексов значительно менее экзотермично, чем  $\Delta H$  образования иодидных комплексов. Изменения  $\Delta S$  у  $Cd^0$  и  $Hg$  не могут компенсировать большую разницу между  $E_{MCl}$  и  $E_{MI}$ , вследствие чего иодидные комплексы устойчивее хлоридных. Установленная для других комплексообразователей симбатность между логарифмом константы устойчивости комплекса и величиной ионизационного потенциала катиона (РЖХим, 1953, 1377) для галогенидных комплексов элементов подгруппы Zn не выполняется. Вычисленные значения теплот гидратации недиссоцир. молекул  $ZnCl_2$ ,

$ZnBr_2$ ,  $ZnJ_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $CdBr_2$  и  $CdJ_2$  равны соответственно —42,1; —51,2; —36,6; —44,7; —44,4 и —26 ккал. Н. П.

71405. Электрометрическое исследование комплексов в системе  $Al - PO_4 - Ca$ . Павловский (Cercetarea electrometrică a complexului  $Al-PO_4-Ca$ . Pavlovskii G. h.), Rev. chim., 1956, 7, № 2, 69—73 (рум.; рез. русск., нем.)

Автором предложен метод исследования комплексообразования, названный им «электрометрическим», основанный на изменении интенсивности спектра испускания какого-либо атома при протекании хим. р-ции. На основании результатов, полученных при исследовании этим методом р-ции в р-рах, содержащих  $CaCl_2$  и  $AlCl_3$ , автор указывает на образование соединений  $Ca_2Al$ ,  $Ca_3Al_2$ ,  $Ca_2Al_3$ ,  $Ca_2Al_4$  и  $Ca_2Al_6$ . Введение в систему  $Ca-Al$  ионов  $PO_4^{3-}$  приводит, по мнению автора, к образованию комплексов  $Ca_2Al_2(PO_4)_2$ ,  $Ca_3Al_3(PO_4)_3$ ,  $Ca_2Al_4(PO_4)_4$ ,  $Ca_2Al_6(PO_4)_6$ ,  $Ca_6Al_6(PO_4)_6$  и  $Ca_{12}Al_6(PO_4)_6$ .

А. А.

71406. Ионнообменные исследования фосфатов. Часть I. Ионнообменная сорбция и потенциометрическое титрование с измерением pH как методы установления наличия комплексобразования. Холройд, Самон (Ion-exchange studies of phosphates. Part I. Ion-exchange sorption and pH-titration methods for detection of complex formation. Holroyd A., Salmon J. E.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 269—272 (англ.)

Установлена значительная сорбция  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  (из старевших р-ров),  $Fe^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  (из р-ров в HCl) и, в меньшей мере,  $Mn^{2+}$  (ионы щел.-зем. металлов и  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  не сорбируются) на анионитах в фосфатной форме из р-ров их фосфатов с избытком  $H_3PO_4$ . Сопоставление с результатами потенциометрич. титрования с измерением pH сульфатов перечисленных металлов р-рами  $H_3PO_4$  приводит авторов к выводу о комплексобразовании этих катионов с фосфат-ионами. Для  $Al^{3+}$   $Cr^{3+}$  и, в меньшей степени,  $Mn^{2+}$  это подтверждается заметной адсорбцией фосфат-ионов вместе с катионами на Н-формах катионитов.

В. А.

71407. Образование комплекса с хлорид-ионом и диспропорционирование  $Pu(4+)$  в соляной кислоте. Рабидо, Кауан (Chloride complexing and disproportionation of  $Pu(IV)$  in hydrochloric acid. Rabideau S. W., Cowan H. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6145—6148 (англ.)

Из измерений формального окислительно-восстановительного потенциала ( $E$ )  $Pu^{3+}/Pu^{4+}$  в содержащих HCl и  $HClO_4$  р-рах при постоянных кислотности и ионной силе  $\mu$  найдено, что для р-ции  $PuCl^{3+} \rightleftharpoons Pu^{4+} + Cl^-$  при 25° в 1 M HCl величины  $\Delta F = -0,34$  ккал/моль,  $\Delta H = -1,9$  ккал/моль и  $\Delta S = -5$  энтр. ед. В смеси HCl и  $HClO_4$  при 25° величина  $K = [Pu^{4+}][Cl^-]/[PuCl^{3+}]$  равна  $1,70 \pm 0,03$  при  $\mu = 2$  и  $1,77 \pm 0,10$  при  $\mu = 1$ . Для т-р между 6 и 45° изучены равновесие и кинетика р-ции диспропорционирования  $3Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4H^+$ ; в константу равновесия входит  $[H^+]^4$ ; скорость р-ции обратно пропорциональна  $[H^+]^2$ ; при 25° произведение  $k_1[H^+]^2$ , где  $k_1$  — константа скорости в  $л\cdot моль^{-1}\cdot час^{-1}$ , равно 0,53—0,60; в 1 M HCl теплота и энтропия активации равны  $\Delta H^\ddagger = 39$  ккал/моль и  $\Delta S^\ddagger = 53$  энтр. ед. Вычисленные из температурной зависимости  $E$  ( $Pu^{3+}/Pu^{4+}$ ) при 25° в 1 M HCl и 1 M  $HClO_4$  величины термодинамич. констант для р-ции  $Pu^{3+} + H^+ \rightleftharpoons Pu^{4+} + 0,5 H_2$  соответственно равны:  $\Delta H^\ddagger = 14,32$  и  $13,63$  ккал/моль,  $\Delta F = 22,37$  и  $22,6$  ккал/моль и  $\Delta S^\ddagger = -27,0$  и  $-30,2$  энтр. ед. Вычисленные для р-ции  $Pu^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons PuO_2^{2+} + H^+ + 1,5 H_2$  в 1 M HCl при 25° величины  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta F^\ddagger$  составляют 78,4 и 70,8 ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = 25,4$  энтр. ед. Энтропии ионов  $PuO_2^{2+}$  и  $Pu^{4+}$  равны соответственно —28,9 и —87 энтр. ед.

И. Р.



71408. Спектрофотометрическое исследование тиосульфата кобальта. Анджели (Étude spectrophotométrique du thiosulfate de cobalt. Angeffl Jeanne), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 8, 1021—1023 (франц.)

Отклонение от аддитивности оптич. плотности смеси р-ров  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (I) и  $\text{CoCl}_2$  (II) не зависит от конц-ий компонентов в интервале 0,01—0,1 M и длины волны поглощаемого света в интервале 3000—5000 Å и имеет максимум при содержании I 50%. На этом основании сделан вывод, что в 0,01—0,1 M р-рах образуется только 1 комплекс состава  $\text{CoS}_2\text{O}_3$ . При постоянной ионной силе р-ра ( $\mu = 0,3$ ) константа устойчивости (K)  $\text{CoS}_2\text{O}_3$  (III) практически не зависит ни от конц-ий I и II, ни от их отношения и составляет  $\sim 2,3 \cdot 10^{-1}$ . В смесях I с  $\text{CoSO}_4$  или  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  найдено то же значение K. С возрастанием  $\mu$  величина K III быстро увеличивается, причем для небольших  $\mu$  lg K изменяется с  $\sqrt{\mu}$  в соответствии с ур-нием Дебая — Хюккеля. Найденное экстраполяцией к  $\mu = 0$  значение K III равно 0,9–10<sup>-2</sup>. При конц-ях I и II > 0,1 M образуются несколько тиосульфатных комплексов Co.

Н. П. 71409. Равновесие между цис- и транс-  $[(\text{MR}_3)_2\text{PtX}_2]$  (где M = P, As и Sb; X = галоген). Чатт, Уилкинс (Equilibria between *cis*- and *trans*- $[(\text{MR}_3)_2\text{PtX}_2]$  (where M = P, As and Sb; X = Halogen), Chatt J., Wilkins R. G.), J. Chem. Soc., 1956, March, 525—529 (англ.)

Описанным ранее (J. Chem. Soc., 1952, 273, 4300) методом, основанным на измерении диэлектрич. проницаемости бензольных р-ров, изучены равновесия изомеризации *цис*- $[(\text{MR}_3)_2\text{PtX}_2] \rightleftharpoons \text{транс-}[(\text{MR}_3)_2\text{PtX}_2]$ , где  $\text{MR}_3$  — третичный фосфин, арсин или стибин, а X — Cl или J. Комплексы три-*n*-алкилфосфинов устойчивы в бензольных р-рах при комнатной т-ре. Комплексы соответствующих арсинов изомеризуются очень медленно, скорость изомеризации падает от  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  к  $\text{As}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  и расст. для  $\text{As}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ ; изомеризация тормозится введением следов 2-ядерных комплексов  $[(\text{MR}_3)_2\text{Pt}_2\text{Cl}_4]$  (I), где M = P или As. Изомеризация комплексов стибина только несколько замедляется введением I, и могут быть выделены только менее растворимые *цис*-изомеры. Во всех случаях установление равновесия ускоряется введением  $\text{MR}_3$ . Замещение Cl на J увеличивает лабильность комплексов. Комплексы  $[(\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{PtCl}_2]$  не растворимы в  $\text{C}_6\text{H}_6$  и выделены только в виде *цис*-изомеров. При 25° константы равновесия K изомеризации для комплексов с X = Cl и  $\text{MR}_3 = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{P}(\text{n-C}_5\text{H}_{11})_3$ ,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{As}(\text{n-C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{As}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{As}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{As}(\text{n-C}_5\text{H}_{11})_3$ ,  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Sb}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Sb}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  соответственно равны 12,3; 29,5; 25,5; 28,4; 55; 175; ~ 650; ~ 340; 9,6; 1,9; 3,75; ~ 90 для X = J и  $\text{MR}_3 = \text{P}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$  и  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , K ~ 180 и 4. Свободные энергии, теплоты и энтропии изомеризации для  $[(\text{M}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3)_2\text{PtCl}_2]$  при M = P, As и Sb равны:  $-\Delta G_{2005}$ , ~ 3840 и 818;  $\Delta H_{1975}$ , —, 2200;  $\Delta S_{13,3}$ , —, 10,1. Для  $[(\text{Sb}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3)_2\text{PtCl}_2]$ , растворенного в  $\text{CCl}_4$ , K = 14 (вместо 4 для р-ра в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), что связано с изменением  $\Delta S$  вследствие различной поляризуемости р-рителя. Равновесное содержание *цис*-изомера в  $[(\text{MR}_3)_2\text{PtCl}_2]$  растет в порядке M от As к P вследствие изменения  $\Delta H$  и от P к Sb вследствие роста  $\Delta S$ . Равновесия смещаются в сторону *транс*-изомера в гомологич. ряду от R =  $\text{CH}_3$  до  $\text{C}_8\text{H}_7$ ; дальнейшее удлинение цепи алкила имеет меньшее значение. Замещение Cl на J резко смещает равновесие в сторону *транс*-изомера. Твердый *транс*- $[(\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{PtJ}_2]$  выделяется в виде красного масла, затвердевающего в красное твердое в-во, при испарении р-ра *цис*-формы в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; однако он в течение 15 мин. превращается в твердую *цис*-форму, т. пл. 69°. Описаны синтезы *цис*- $[(\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3)_2\text{PtCl}_2]$ , т. пл. 124—125°, *цис*- и *транс*- $[(\text{As}(\text{CH}_3)_3)_2\text{PtCl}_2]$ , т. пл. 177—178° и 173—174°; *цис*- и *транс*- $[(\text{As}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3)_2\text{PtCl}_2]$ , т. пл. 120—121° и 40—41°; *цис*- и *транс*- $[(\text{P}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3)_2\text{PtJ}_2]$ , т. пл. 119—125 и 118—119°.

И. Р. 71410. Конфигурационная энтропия и выбор стандартного состояния; энтропии образования комплексных ионов и эффект внутреннего комплексобразования. Бент (Configurational entropy and choice of standard states, entropies of formation of complex ions, and the chelate effect. Bent Henry A.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 1, 123—125 (англ.)

Вывод Вильямса (РЖХим, 1955, 16165) о зависимости знака энтропии образования  $\Delta S^\circ$  комплексных ионов от заряда адденда вызван влиянием выбора стандартного состояния и единиц для выражения конц-ий. Выражение конц-ий в молярных дробях более правильно, чем в молялярностях; при этом значение приращения парц. молярной энтропии  $\Delta S^\circ = \Delta S^\circ - 8\Delta n$ , где  $n$  — приращение числа молей растворенных в-в (см. также РЖХим, 1955, 51732). Соответствующий пересчет данных Вильямса приводит к выводу, что  $\Delta S^\circ$  положителен, за исключением случаев образования  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  (I),  $\text{CuEn}^{2+}$  и  $\text{NiEn}^{2+}$ ; использование последних литературных данных указывает на вероятность положительного значения  $\Delta S^\circ$  в двух последних случаях. С точки зрения статистич. термодинамики обсуждены причины отрицательности  $\Delta S^\circ$  для I и роль ориентации и изгиба цепей молекул En.

И. Р. 71411. Об устойчивости больших внутрикомплексных циклов. Шварценбах, Андерегг (Über die Stabilität großer Chelatringe. Schwarzenbach G., Anderegg.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 282, № 1—6, 286—292 (нем.)

Содержащие более 4 атомов цикла (Ц) внутрикомплексных соединений большинства металлов не испытывают напряжений. Величина константы устойчивости комплекса зависит не только от напряжений в Ц, но и от вероятности замыкания Ц, быстро убывающей с ростом числа атомов в Ц. Этот энтропийный эффект приводит к тому, что внутренние комплексы с 5- или 6-членными Ц значительно устойчивее соответствующих комплексов с простыми Ц; однако при 7-членных Ц эффект внутреннего комплексобразования практически исчезает. Катионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  отличаются тем, что связи с первыми двумя аддендами, координированными ими, направлены линейно; поэтому и во внутрикомплексных Ц с 5 или 6 членами сохраняются напряжения; комплексы этих металлов не упрочняются циклообразованием. Выводы подтверждаются сравнением как известных констант устойчивости ряда комплексов с аммиаком и аминами, так и приводимых авторами констант устойчивости Ca, Cd и Hg с полиметиленаминами-тетраацетатами  $(\text{OOCCH}_2)_2\text{Nn} - (\text{CH}_2)_n - (\text{CH}_2\text{COO})_2$ , где  $n = 2-8$ .

И. Р. 71412. Некоторые соотношения между константами устойчивости комплексов металлов. Эрвинг, Россотти (Some relationships among the stabilities of metal complexes. Irving Harry, Rossotti Hazel), Acta chem. scand., 1956, 10, № 1, 72—93 (англ.)

Между константами устойчивости K комплексов типа MA (M — металл, A — адденд) и протонных комплексов HA и парц. молярными свободными энергиями и коэфф. активности M, A, MA и HA авторы находят простое термодинамич. соотношение. Для перехода к константам устойчивости K' в смешанных р-рителях (вода и спирты или диоксан) учитывается и работа переноса растворенных частей из водн. фазы в смешанную. При введении ряда допущений выводятся приближенные линейные соотношения между логарифмами констант устойчивости, вычисляемых для конц-ий, выраженных в моль/л, общего вида  $\lg K'_{\text{MA}} = \lg K'_{\text{HA}} + \text{const}$ . Эти соотношения спра-

ведливы в следующих случаях: 1) для  $K'_{MA}$  и  $K'_{NA}$  в случае комплекса данного М с рядом сходных по свойствам А; 2) для  $K'_{YA}$  и  $K'_{ZA}$  в случае комплексов двух разных металлов (Y и Z) с рядом сходных аддендов; 3) для  $K'_{MP}$  и  $K'_{MQ}$  в случае комплексов двух сходных аддендов (P и Q) с рядом различных М. Наличие стерич. препятствий или изменения способности донорных атомов внутрикомплексобразующего адденда к координированию вызывает отклонения от этих соотношений. Ряд причин вызывает увеличение углового коэфф. логарифмич. прямой. Зависимость  $\lg K'_{NA}$  от молярной доли органич. компонента р-рителя также выражается прямыми линиями: с положительным угловым коэфф. для А, присоединяющих  $H^+$  к атому О, и с отрицательным — для А, присоединяющих  $H^+$  к атому N. Для комплексов ацетилацетона с рядом металлов изменение содержания диоксана вызывает подобное изменение  $\lg K'_{MA}$  и  $\lg K'_{NA}$ ; аналогично ведут себя комплексы оксина, но не комплексы, образующие связи только через атомы N. Указанные авторами закономерности могут быть использованы для предсказания приближенных величин неизвестных K и для выбора подходящих реагентов для разных металлов. Закономерности иллюстрированы многочисленными примерами. И. Р.

**71413. Новые данные относительно лабораторного получения глинистых минералов. Синтез антигорита. Э н е н, Р о б и ш е** (Nouveaux résultats concernant la préparation de minéraux argileux au laboratoire; synth. se de l'antigorite. Henin Stéphane, Robichet Olivier), C. R. Acad. sci., 1954, 238, № 26, 2554—2556 (франц.)

Описан синтез антигорита из разб. р-ра  $Na_2SiO_3$  и  $NaAlO_2$ . Ю. М.

**71414. Синтез коффинита  $USiO_4$ . Хукстра, Фукс** (Synthesis of coffinite —  $USiO_4$ . Hoekstra Henry R., Fuchs Louis H.), Science, 1956, 123, № 3186, 105 (англ.)

Описан синтез минерала коффинита  $USiO_4$  (II) в гидротермальных условиях из шел. р-ра pH 8—10, содержащего  $UCl_4$  и метасиликат Na. Кристаллизация продолжалась 4—5 дней при 250°. Кристаллы I тетрагональны, а 6,977, с 6,307 кХ имеют синее-зеленую окраску. Показатель преломления I равен 1,83—1,85. I термически устойчив в вакууме в течение 5 час. при 700°. Т. III.

**71415. О некоторых реакциях в твердом состоянии между перекисью натрия и различными окислами. III. Вильтанж-Жаккино** (Sur quelques réactions entre le peroxyde de sodium et différents oxydes à l'état solide. III. Viltange-Jacquino Micheline), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 6, 781—783 (франц.)

Термогравиметрическим методом и с помощью ИК-спектров продуктов р-ции установлено, что в результате взаимодействия  $MoO_3$  (I) с  $Na_2O_2$  (II) при нагревании образуются молибдат (III) и бимолибдат (IV) или смесь III + IV. Состав продукта р-ции зависит от отношения I:II в исходной смеси и т-ры. При отношении II: I > 1 избыток II разлагается выше 310° с выделением  $O_2$ , продукт р-ции содержит III и избыток  $Na_2CO_3$ . При отношении II: I = 1: 2—3 р-ция начинается при 295—300° и приводит к образованию IV с выделением  $O_2$ . Р-ция возобновляется в интервале 505—530 до 580—590° и снова приводит к образованию IV, но с выделением  $CO_2$ . По мнению автора, выше 505° с I реагирует  $Na_2CO_3$ , образовавшийся из II в присутствии  $CO_2$  воздуха. При нагревании смеси 4 молей I с 1 молем II образуется IV и одна или несколько форм молибдатов, которые еще не идентифицированы. При нагревании смеси II с 1 молем  $WO_3$  (V) образуется вольфрамат (VI) с примесью  $Na_2CO_3$ . Из эквимоль-

ной смеси II+V при нагревании до 310°, а затем от 425—470 до 700—750° образуются VI и бивольфрамат (VII). Из смеси 2—3 молей V и 1 моля II, начиная с 310—350°, а затем в интервале от 450—470 до 535—540° образуется VII. В присутствии 4 молей V на 1 моля II в исходной смеси образуется смесь VII с метавольфраматом. Часть II, РЖХим, 1955, 28753.

**71416. О реакции окиси натрия с окисью азота. К р е т е н, Э б е л ь, К а з а н о в а** (Sur la réaction entre l'oxyde de sodium et l'oxyde azotique NO. Chrétien André, Heubel Joseph, Casanova Jaime Cases), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 11, 1479—1482 (франц.)

Разложение  $NaNO_3$  (I) на  $NaNO_2$  (II) и  $O_2$  при давлении  $O_2$  1 атм начинается выше 400°. При 800° и давлении  $O_2$  1 атм I разлагается нацело. В токе инертного газа разложение I заканчивается при 700° за несколько часов. В открытом сосуде II быстро разлагается с образованием  $NO$ ,  $O_2$ ,  $Na_2O$  и, возможно,  $Na_2O_2$ . Р-ция разложения II замедляется (особенно сильно в замкнутом сосуде) вследствие взаимодействия  $NO$  с  $Na_2O$  по одной из следующих схем:  $Na_2O + 3NO \rightarrow 2NaNO_2 + 1/2 N_2$  (I) или  $Na_2O + 4NO \rightarrow 2NaNO_2 + N_2O$ . Авторы считают, что в интервале 300—500° взаимодействие между  $NO$  и  $Na_2O$  идет по схеме (I). Выше 550° II частично разлагается с выделением  $O_2$ , окисляющего некоторое кол-во II до I. Кроме того, выше 600° играет значительную роль окисление II окисью азота. При нагревании II, наряду с его разложением, имеет место р-ция (I), и суммарный процесс отвечает ур-нию:  $2NaNO_2 \rightarrow Na_2O + N_2 + 3/2 O_2$ . Н. П.

**71417. Восстановление тетрахлорида титана до титана. Ямагучи** (Reduktion des Titanetetrachlorids zu Titan. Yamaguchi Shigetō), Angew. Chemie. 1955, 67, № 23, 748 (нем.)

Для восстановления  $TiCl_4$  до  $Ti \sim 10$  г Na помещали в нагретый до 105° насыщ. углеводород. При введении стеклянным шприцем 3 мл р-ра  $TiCl_4$  в расплавленную каплю Na на поверхности капли выделялся черный пиррофорный на воздухе порошок Ti, в воде медленно превращающийся (при комнатной т-ре) в белый порошок  $TiO_2$ . Ю. 3.

**71418. Изучение взаимодействия галогенидов переходных металлов с аммиаком. Часть III. Взаимодействие тетрахлоридов циркония и тория с аммиаком. Фаулс, Паллард** (Studies on the behaviour of halides of the transition metals with ammonia. Part III. The reaction of zirconium and thorium tetrachlorides with ammonia. Fowles G. W. A., Pollard F. H.), J. Chem. Soc., 1953, Dec., 4128—4132 (англ.)

С применением описанного ранее (J. Chem. Soc., 1952, 4938) тензиметрич. метода изучалось взаимодействие  $ZrCl_4$  и  $ThCl_4$  с  $NH_3$  при —36 и —44°. Установлено образование  $ZrNH_2Cl_3$  и  $ThCl_4 \cdot 6NH_3$ ; последний при 200° диссоциирует на компоненты. Обсужден механизм р-ции  $NH_3$  с тетрахлоридами элементов главной подгруппы IV группы. Часть II, РЖХим, 1955, 48736. В. Ш.

**71419. Изучение скорости сульфидизации окислов свинца и свинца элементарной серой. Столярова Е. И., Исакова Р. А.**, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, стройматериалов и металлургии, 1956, вып. 6, 38—47 (рез. казах.)

Исследовалась зависимость скорости сульфидизации (С)  $Sb_2O_3$ ,  $PbO$  и их сплавов от т-ры и времени. Результаты выражены в ряде графиков. Полная С  $Sb_2O_3$  и сплавов  $Sb_2O_3$  с  $PbO$  достигается за 1 час при 475°, для  $PbO$  за 1 час при 500—600°. Продолжительность опытов оказывает большое влияние на степень С только в течение первых 20 мин. для  $Sb_2O_3$  и 30 мин. для  $PbO$ . Затем скорость С резко падает вследствие образования поверхностных пленок из продуктов р-ции и расплавленного материала, препятствующих диффузии газообразных в-в. Скорость С окислов в сплаве ниже, чем в свободном состоянии. С уве-

личением содержания  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в сплаве повышается сульфатобразование Pb, что авторы объясняют с части  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  за счет образовавшегося  $\text{PbS}$ . В. Ш.

**71420.** О новой циклической системе, содержащей в цикле серу, азот и кислород. Г ё р и н г, Ц а н (Über ein neues Ringsystem mit Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff im Ring. Goehring Margot, Zahn Helmut K. A., Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 179—186 (нем.).

Исследованы р-ции  $\text{NH}_2\text{OH}$  (I) и  $\text{CH}_3\text{ONH}_2$  (II) с  $\text{SO}_3$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . При пропускании насыщ.  $\text{SO}_3$  азота над I при  $-24^\circ$  образуется в основном  $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{SO}_4$ , содержащий всего  $\sim 2\%$  гидроксиламиноизоосульфоновой к-ты  $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{O} - \text{SO}_2\text{O}^-$  (III); образованию III препятствует распад I по схеме:  $3 \text{I} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . При р-ции р-ров I и  $\text{SO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  при  $-20^\circ$  образуются 70% III и 30%  $[\text{NH}_2\text{OH}]\text{HSO}_4$ . Р-цией эфирных р-ров II и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  получен  $(\text{CH}_3\text{ONH})_2\text{SO}_2$  (IV) — бесцветное твердое в-во, т. пл.  $100,5^\circ$ , хорошо растворимое в спиртах, ацетоне, эфире,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{HCONH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , хуже — в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  и кислотах, почти не растворимое в петр. эфире и циклогексане; водн. р-р IV нейтрален и не гидролизует на холоду в кислой среде. При нагревании IV с конц.  $\text{HCl}$  в течение 10 час. при  $100^\circ$  полностью протекает р-ция  $\text{IV} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2[\text{H}_3\text{N} - \text{OCH}_2]^+$ . При нагревании IV с 2 н.  $\text{NaOH}$  быстро протекает р-ция  $\text{IV} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ . При введении Na в р-р IV в абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при  $-80^\circ$  образуется осадок бесцветного  $(\text{CH}_3\text{ONNa})_2\text{SO}_2$  (V); высушенный V энергично детонирует при прикосновении. При пропускании сухого насыщ.  $\text{SO}_3$  азота над сухим IV образуется вязкая масса; откачиванием ее при  $0,01$  мм рт. ст., растиранием остатка с водой, высушиванием отфильтрованного осадка при  $25^\circ$  в высоком вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и сублимацией при  $40^\circ$  и  $0,01$  мм рт. ст. выделено циклич. соединение — ангидрид  $\text{N}, \text{N}'$ -диметоксисульфамиддисульфоновой к-ты  $\text{H}_3\text{CONS}(\text{O})_2 - \text{N}(\text{OCH}_3)_2$ .

$\text{S}(\text{O})_2\text{OSO}_2$  (VI) — бесцветные сильно преломляющие кристаллы, разлагающиеся с выделением газа и плавлением выше  $91^\circ$ . Соединение VI легко воспламеняется при нагревании на воздухе, растворимо в  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , не смачивается водой, но р-ры его в смешивающихся с водой органич. р-рителях энергично гидролизуются, образуя  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при соприкосновении со следами воды. Сольволиз VI кипящим эфиром заканчивается за 24 часа; образуется  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_2\text{N}(\text{OCH}_3)_2)_2\text{SO}_2$ . Приведены дебаграммы IV, V и VI.

**71421.** Окисление двуокиси селена и металлического селена перекисью водорода. Малиняк (Oxidace kyslíčkou selenititěho a kovového seleni peroxidem vodíku. Malinák B.), Chem. listy, 1956, 50, № 1, 160—161 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 4, 1073—1075 (нем.; рез. русс.).

Изучалось влияние конц-ии  $\text{H}_2\text{O}_2$  (I) на процесс окисления  $\text{SeO}_2$  (II) и Se до  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (III). При окислении II удалось достигнуть максим. выходов III при применении 7—8 экв. 40%-ной I. Окисление металлич. Se протекало в аналогичных условиях при применении 7—9 экв. I; действием 30%-ной I получали 92,3%, действием 40%-ной I 94,4% III. Образующаяся смесь III и  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  можно использовать для получения чистого  $\text{SeO}_3$  по предложенному ранее методу (Toul F., Dostal K., Chem. listy, 1952, 46, 132).

**71422.** О действии шестифтористого селена на соли щелочных металлов. Дагрон (De l'action de l'hexafluorure de sélénium sur les sels alcalins. Dagron Christian), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 8, 1027—1029 (франц.).

$\text{SeF}_6$  (I) не реагирует при комн. т-ре с р-рами  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ . Р-р  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  окисляется до  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$ . С р-ром  $\text{KJ}$  протекает р-ция  $\text{I} + 6\text{KJ} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{KF} + \text{SeO}_2 + \text{J}_2 + 4\text{HJ}$ ; р-ция

с р-ром  $\text{KJ}$  в присутствии избытка  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  протекает быстро и может быть применена для колич. определения I (соответственно ур-нию  $\text{I} + 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 6\text{NaF} + \text{Se} + 3\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ); р-ция I с р-ром  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  более медленна и сопровождается осаждением смеси S и Se. При р-ции I с р-рами  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_4$  выделяются S и Se. Р-р  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  реагирует с I по ур-нию  $\text{I} + 9\text{Na}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{NaF} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$ . При комнатной т-ре I не реагирует с сухими  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , реагирует с  $\text{KJ}$ :  $\text{I} + 6\text{KJ} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{KF} + \text{SeO}_2 + \text{J}_2 + 4\text{H}$ . При повышенных т-рах протекают р-ции:  $\text{I} + 6\text{KCl} \rightarrow 6\text{KF} + \text{SeCl}_4 + \text{Cl}_2$  ( $500^\circ$ );  $2\text{I} + 12\text{KBr} \rightarrow 12\text{KF} + \text{Se}_2\text{Br}_2 + 5\text{Br}_2$  ( $300^\circ$ ). При  $700^\circ$  I реагирует со стеклом пирекс, образуя  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SeO}_2$ . В присутствии эфира, растворяющего I, или при нагревании до  $200^\circ$  I реагирует со стеклом в контакте с  $\text{Hg}$ :  $\text{I} + \text{SiO}_2 + 2\text{Hg} = \text{SiF}_4 + \text{SeO}_2 + 2\text{HgF}$ . См. также РЖХим, 1956, 42898.

И. Р.

**71423.** Реакции между хлоридами хрома и железом при высоких температурах. К л ю ч и к о в Н. Г., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 2, 161—165

Исследовался химизм процесса термич. хромирования Fe при его нагревании в присутствии феррохрома (I) и хлоридов Cr. При прокаливании при  $900^\circ$  смеси порошкообразного Cr с навеской безводн.  $\text{CrCl}_3$  (II) количественно образуется  $\text{CrCl}_2$  (III). При взаимодействии II с Fe в интервале  $650$ — $800^\circ$  образуется смесь  $\text{FeCl}_2$  и III. С помощью III можно осуществить хромирование и в отсутствие I, если газовая фаза не содержит  $\text{O}_2$  или паров  $\text{H}_2\text{O}$ . Помимо обменной р-ции Fe и III хромирование может осуществляться за счет восстановления III атомарным водородом, растворенным в поверхност. слое железа. Автор считает, что процесс термич. хромирования Fe сводится к постепенному выравниванию конц-ий Cr и Fe между образцами и I. Н. П.

**71424.** Изучение восстановления вольфрамит. Ж о з ь е и (Étude de la réduction du wolfram. Josien F. A.), Bul. Soc. chim. France, 1956, № 3, 476—480 (франц.). Изучались оптимальные условия получения WC из вольфрамит (I), содержащего 72,5%  $\text{WO}_3$ , 22%  $\text{MnO}$ , 2,4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2,6%  $\text{SiO}_2$ , 0,5%  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ . При нагревании смеси I с растительным углем восстановление начинается около  $800^\circ$ . С повышением т-ры до  $1300^\circ$  начало восстанавливается  $\text{WO}_3$ ; восстановление  $\text{MnO}$  заканчивается только выше  $1500^\circ$ . После кипячения измельченного продукта восстановления I в 5%-ной  $\text{HCl}$  остаток содержит WC,  $\text{W}_2\text{C}$  и  $\text{SiO}_2$ . При восстановлении выше  $1400^\circ$  остаток, кроме того, содержит Mn, кол-во которого возрастает с т-рой и уменьшается с повышением содержания C в исходной смеси I + C. По мнению автора, Mn является продуктом вторичной р-ции восстановления MnO монокарбидом вольфрама, переходящим при этом в  $\text{W}_2\text{C}$ . Выход WC зависит от т-ры, продолжительности восстановления и содержания C в исходной смеси I + C. Оптимальные условия получения WC: смесь 20 ч. C с 100 ч. I нагревают 1 час.  $1400^\circ$ . Выход WC  $\sim 88\%$ .

Н. П.

**71425 К.** Элементарная неорганическая химия. Часть 1. Введение. Тоул, Вавржин (Anorganická chemie elementární. Část 1. Obecný úvod. Toul František, Vavřín Zdislav. Praha, SPN, 1955, 237, [1] s., il., 23,10 Kčs. (чеш.).

**71426 К.** Элементарная неорганическая химия. Часть 2. Элементы и их важнейшие соединения. Вавржин (Anorganická chemie elementární. Část 2. Systématický výklad o prvích a jejich nejdůležitějších sloučeninách. Vavřín Zdislav. Praha, SPN, 1955, 394 s., il., 37,40 Kčs. (чеш.).

**71427 К.** Курс неорганической химии. Часть 1. Металлоиды. Вып. 2а. Рипан (Curs de chimie anorganică Part I. Metalloide. Fasc. 2-a. Ripan R. Univ. «Victor Babes», Cluj, 1955, 407 p., Litogr.) (рум.)



См. также: Строение и св-ва молекул и кристаллов 70899—70901, 70926, 70956, 70958, 70960, 70961, 71108, 71259, 72239. Кинетика и механизмы неорг. р-ций 71167,

71173, 71178, 71182, 71183. Комплексные соед. 70896, 70965, 71044. Солевые системы 71139, 71140. Новый минерал 70962. Др. вопр. 72247, 72254, 72256, 72260, 72261

## КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

**71428. Участвует ли гелий в образовании полярного сияния? Фань** (Is helium a component of auroral particles? Fan C. Y.), *Astrophys. J.*, 1955, **122**, № 2, 350—351 (англ.)

Изучались эмиссионные спектры воздуха, полученные бомбардировкой  $\text{He}^+$  ионами с энергией 10 кэВ при давлении  $10^{-4}$  и  $10^{-5}$  мм. Высокая относительная интенсивность  $\lambda$  5876 Å предполагает, что частицы сияния на 5% или более состоят из ионов гелия.

**71429. Геохимические методы поисков рудных месторождений в зарубежных странах. Шарков Ю. В. Глико О. А.**, Разведка и охрана недр, 1956, № 3, 55—62

Описываются методы геохим. поисков: 1) по первичным ореолам в коренных породах; лучшим индикатором для многих полиметаллич. месторождений является Zn, важное значение имеет трещиноватость пород, величина ореола колеблется в пределах 15—150 м; 2) по вторичным ореолам в остаточных продуктах выветривания; отмечено, что As образует узкие и более концы. полосы в почвах, чем Co; при исследовании ледниковых отложений аномалии могут быть приурочены к основанию и поверхности пород; иногда поиски следует вести по сопутствующим элементам: Pb может указывать на Au-Ag-As-руды, Cu на Au-сульфидные руды и т. д. Наблюдались типичные концы над силикатными породами (в%): Cu 0,001—0,006; Pb 0,0025—0,0075; Zn 0,005—0,015; 3) по аллювиальным ореолам — наряду со шлиховым исследованием применяются спектрографич. и хим. методы для самого аллювия; 4) гидрохим. методы — опробование проводилось снизу вверх по речной системе, содержание Pb, Zn, Cu определялось в  $10^{-6}$  г/л; кол-во металлов в воде зависит от pH, коллоидов, глинистых частиц, бактерий; 5) биохим. методы — многие растения являются индикаторами определенных металлов (растения — аккумуляторы); для полиметаллич. месторождений наиболее достоверным критерием считается Cu: Zn, являясь очень подвижным элементом, может давать неправильные представления об аномалиях. Л. Ф.

**71430. Обзор применения измерений радиоактивности в буровом деле. Буш, Сттик** (Revue des méthodes de mesures de radio-activité dans les sondages. B u s h R. E., St i c k J. C.), *Rev. Inst. franc. pétrole*, 1955, **10**, № 11, 1352—1360 (франц.)

На основании измерений интенсивности  $\gamma$ -лучей от естественных источников в буровых скважинах судят о характере горных пород, окружающих скважину. Измерения  $\gamma$ -радиоактивности, вызванной помещением в скважину источником нейтронов, или интенсивности медленных нейтронов при погружении в скважину источника быстрых нейтронов позволяют получать более подробные сведения о составе горных пород. Приведен ряд примесей применения радиографии: обнаружение нефтеносных слоев в старых скважинах, обсаженных трубами, контроль глубины скважин, определение пористости пород, нахождение границы газ — жидкость, обнаружение газоносных пластов. Описано решение ряда технич. задач бурового дела с помощью меченых атомов. В. Л.

**71431. Зависимость между замещаемостью ионов и образованием месторождений. Вендел** (Zusammenhänge zwischen der Substituierbarkeit der Ionen und der Lagerstättenbildung. V e n d e l M.), *Berg- und Hüttenmann. Monatsh.*, 1956, **101**, № 2, 44—45 (нем.)

Изложены результаты исследования проникновения микроэлементов в минералы магматич. пород. Для случая ионных решеток даны ф-лы наиболее вероятной замещаемости изовалентных ионов:  $H_u = r_n^3 / r_k^3 \cdot I_n / I_k \cdot E_n / E_k$ ,  $H_l = r_n^3 / r_k^3 \cdot I_n / I_k$ ,  $H_E = r_n^3 / r_k^3 \cdot E_n / E_k$ , где  $r_n^3$  — объем наибольшего и  $r_k^3$  — объем наименьшего,  $I_n$  — полная энергия ионизации наибольшего и  $I_k$  — наименьшего,  $E_n$  — величина заряда наибольшего и  $E_k$  — наименьшего катионов. Для случая гетеровалентных ионов:  $H = I_0 / 2 \cdot (R_{AC} \cdot E_{AC} + R_{BD} E_{BD})$ ,  $H_l = I_0 / 2 (R_{AC} + R_{BD})$ ,  $H_E = 1/2 (R_{AC} E_{AC} + R_{BD} E_{BD})$ , где  $I_0$  — отношение суммы полной энергии ионизации замещаемых катионов А и В к сумме полной ионизационной энергии катионов С и D,  $R_{AC}$  — отношение объема катиона А к объему замещаемого катиона С,  $R_{BD}$  — отношение объема катиона В к объему замещаемого катиона D,  $E_{AC}$  — отношение величины заряда катиона А к заряду катиона С,  $E_{BD}$  — отношение величины заряда катиона В к величине заряда катиона D. Обсуждаются вероятные процессы замещения ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  в магматич. породах некоторых геологич. провинций. См. также РЖХим, 1956, 46690.

**71432. Предварительный очерк о потенциалах анионов и соединений. Садецкий - Кардош** (Vorläufiges über Anionenpotentiale und Verbindungspotentiale. Sz á d e c z k y - K a r d o s s E.), *Acta geol. Acad. sci. hung.*, 1954, **2**, № 3-4, 285—298 (нем.; рез. русс.)

Вычислены потенциалы простых и комплексных анионов и потенциалов некоторых соединений на основании ионных потенциалов по ф-ле  $\psi = (\psi_1 a + \psi_2 b + \psi_3 c) / (a + b + c)$ , где  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  и  $\psi_3$  — потенциалы ионов,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — число ионов,  $\psi$  — потенциал соединения. Исследование магматич. кристаллизации показывает, что она протекает в порядке уменьшения  $\psi$ . Одновременно кристаллизующиеся минералы теоретически имеют одинаковый потенциал. Потенциал хим. соединения является мерой свободной энергии образующегося минерала. Выветривание минералов с наименьшим потенциалом происходит наиболее трудно. Ультраосновные магматиты кристаллизуются при  $\psi \approx 2,53$  — 2, основные при 1,60 — 1,50 и кислые при 1,50 — 1,38. Я. К.

**71433. Потенциал соединения и его связь с точкой плавления и твердостью. Садецкий - Кардош** (Das Verbindungspotential und seine Beziehungen zum Schmelzpunkt und zur Härte. Sz á d e c z k y - K a r d o s s E.), *Acta geol. Acad. sci. hung.*, 1955, **3**, № 1—3, 115—161 (нем.; рез. русс.)

Установлена зависимость между потенциалами соединений, их твердостью и точкой плавления. Для элементов т-ра плавления  $T_{(абс)} = 920 \psi_a$ . Эта линейная зависимость хорошо отмечается для всех элементов с кубич. и гексагональной решетками и с плотной упаковкой. Приведены графически зависимость между  $\psi$  элементов и соединений и их твердостью по шкале Мооса. Установлена также зависимость между  $\psi$  и величинами  $E_K$  А. Е. Ферсмана, электроотрицательностью нормальных окислительно-восстановительных потенциалов и первых ионизационных потенциалов. А. 3.

71434. Установление абсолютной геохронологии Южного Приморья и Украинского кристаллического массива с помощью аргонного и других методов. Полевая Н. И., Мурина Г. А. и др., Сб. науч.-техн. информ. М.-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 143—145

Сообщается о методич. исследованиях по улучшению К/Аг метода и оценке достоверности получаемых значений абс. возраста на материале Южного Приморья и Украинского кристаллич. массива. В области методич. проводилась разработка новой и усовершенствование существующей газоаналитич. аппаратуры, для определения содержания Аг и Не в породах и минералах. Уточнена методика определения К. Полученные результаты возраста гранитоидов Южного Приморья подтверждают наличие двух крупных эпох магматизма — верхнепалеозойской 180—250 млн. лет и мезо-кайнозойской 60—110 млн. лет. Значение возраста гранитоидов Украинского кристаллич. массива варьируется в широком интервале 1100—2000 млн. лет. Произвести четкое разграничение гранитоидов на разновозрастные группы не удалось. В ряде случаев возраст, полученный по микроклину, на 200—250 млн. лет меньше возраста, полученного по слюде, возможно, по причинам утечки Аг, вложенной микрокристаллизации и др.

И. З.

71435. Сообщение комиссии по докембрию и относительному датированию. Модсли, Фаркуар (Report of the committee on Precambrian and Related Dating. Mawdsley J. B., Farquhar R. M.), Trans. Roy. Soc. Canada, 1955, Sec. 4, 49, 37—45 (англ.)

Статья посвящена сообщению подкомиссии по докембрию и относительному датированию, созданной в целях информации и согласования работ по измерению геологич. возраста территории Канады. Дан обзор используемых для определения возраста радиоактивных методов U — Pb, Th — Pb, K — Ar, Rb — Sr. Обсуждены возможные причины геологич. и аналитич. характера, вносящие искажения и затруднения в определение истинного значения абс. возраста. Приведены результаты новых измерений геологич. возраста Канадского докембрийского массива.

И. З.

71436. Количественное определение рубидия и стронция в каменных метеоритах с помощью масс-спектрометрического метода изотопного разбавления. Шумахер (Quantitative Bestimmung von Rubidium und Strontium in Steinmeteoriten mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsmethode. Schumacher Ernst), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 2, 538—547 (нем.; рез. англ.)

Приведены методика и результаты исследования 2 метеоритов: «Форест — Сити» (хондрит) (I) и двух разновидностей «Пасамонт» (базальтовый эвкрит — ахондрит), отличающихся друг от друга по цвету и твердости. — серые твердые фрагменты (II) и белая, хрупкая масса (III). Средние величины  $\gamma/\epsilon$  Sr,  $\gamma/\epsilon$  Rb и атомного отношения Rb/Sr, соответственно равны: для I  $11,9 \pm 0,2$ ;  $3,91 \pm 0,08$ ;  $0,335$ . II  $94,7 \pm 1,8$ ;  $0,50 \pm 0,0$ ;  $0,0054$ , III  $89,5 \pm 1,7$ ;  $0,65 \pm 0,0$ ;  $0,0075$ . Обсуждаются результаты других авторов.

Р. X.

71437. Выделение K, Rb, Sr, Ba и редких земель из каменных метеоритов. Шумахер (Isolierung von K, Rb, Sr, Ba und Seltenen Erden aus Steinmeteoriten. Schumacher Ernst), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 2, 531—537 (нем.; рез. англ.)

Сравнение изотопного состава элементов в метеоритах и породах позволяет судить о происхождении и возрасте этих материалов, о возрасте некоторых элементов, получающихся при радиоактивном распаде, и о влиянии нейтронов космич. лучей на изотопный состав элементов, обладающих высокой способностью к захвату нейтронов. Излагается методика выделения K, Rb, Sr, Ba и редких земель из метеоритов и разделения их с помощью метода ионообменной хроматографии, позволяющая последующее колич. масс-спектрометрическое определение. С. К.

71438. Образование аминокислот в древней атмосфере земли. — (Aminosäurenbildung in der frühzeitlichen Erdatmosphäre. —) Triangel, 1953, 1, № 6, 127 (нем.)

Бернал (Bernal J. D., The Physical Basis of Life, Routledge and Kegan Paul, London, 1951), высказал предположение о том, что в древней атмосфере земли, благодаря наличию мощного УФ-излучения, из  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  и воды фотосинтетически могли образоваться органич. в-ва, которые вследствие адсорбции концентрировались на неорганич. частицах. Миллер (РЖХим., 1954, 18142) подтвердил принципиальную возможность такого синтеза тем, что при воздействию электрич. разрядов из смеси  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  и паров воды получил аминокислоты, являющиеся основой протеинов, в том числе  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланин, гликоколь и др.

С. К.

71439. Наземное и воздушное изучение радиоактивности района Рок — Коррал в Сан Бернардино, Калифорния. Моксем, Уокер, Баумгарднер (Geologic and airborne radioactivity studies in the Rock Corral area San Bernardino County California. Moxham R. M., Walker G. W., Baumgardner L. H.), Geol. Survey Bull., 1955, № 1021-C, 109—125 (англ.)

Проведено радиометрич. изучение распределения радиоактивности на площади  $\sim 4,5$  км<sup>2</sup> воздушными и наземными средствами с целью установления связи между аномально высокой радиоактивностью, зарегистрированной при воздушном наблюдении, и распределением радиоактивных материалов в соответствующих породах. Даны стратиграфич. описание изучаемого района, методика и аппаратура воздушной и наземной разведки. Петрографич. изучение образцов пород указывает на присутствие в них акцессорных минералов, встречающихся в метаморфизованных биотитовых включениях в порфиридных кварцевых монзонитах и их обнажениях. Воздушное изучение радиоактивности проводилось с самолета при полетах на высоте 150 м сцинтилляционными счетчиками по  $\gamma$ -излучению. Наземное изучение выполнялось отбором проб на всей площади в точках, образующих сетку с ячейками в 91 м. Составлены карты распределения радиоактивности. Радиоактивные материалы изучаемого района в основном заключены в кварц-монзонитных интрузивных массах, с содержанием  $\sim 0,009\%$  эквивалента U, и принадлежат, главным образом, ториевым акцессорным минералам — ортиту и диркону. Биотитовые включения в кварцевых монзонитах обнаружены на сравнительно небольшой площади и содержат  $\sim 0,03\%$  эквивалента U. Нижний предел чувствительности воздушной разведки составлял 0,001% эквивалента U.

И. З.

71440. Средний химический состав некоторых изверженных пород. Нокколдс (Average chemical compositions of some igneous rocks. Nockolds S. R.), Bull. Geol. Soc. America, 1954, 65, № 10, 1007—1032 (англ.)

Произведены дополнения и уточнения кларков Дели (1953 г.) по новым литературным данным для всех основных типов изверженных пород и их излившихся аналогов. Предложена классификация для определения пород на основе полуколич. минералогич. анализа. Таблица средних составов шел.-зем. гранита, шел.-зем. риолита, шел. гранита, шел. риолита (+ риолит-обсидиан), ультрашел. гранита, ультрашел. риолита (+ риолит-обсидиан), адамеллита, делленита (+ делонит-обсидиан), гранодиорита, риодацита (+ риодацит — обсидиан), тоналита, дацита (+ дацит-обсидиан), монзонита, латита, ультрашел. сиенита, ультрашел. трахита, нефелинового сиенита и фонолита приведена в РЖГео, 1955, 17805.

Г. В.

71441. Дискуссия по статье Холгейта «Роль несмешивающихся жидкостей в петрогенезе изверженных пород». Роддер. — Ответ автора (The role of liquid immiscibility in igneous petrogenesis by Norman Holgate.

Discussion. Roedder E d w i n.— Author's reply), J. Geol., 1956, 64, № 1, 84—93 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 54239.

71442. Геохимическое и геофизическое изучение районов Отака и Нойя, вулкан Кузю, префектура Ойта.— (大分縣地熱地帯の電気放射能地化学研究調査報告), 地質調査所月報, Тисицу тесасэ гэппо, Bull. Geol. Survey Japan, 1955, 6, № 10, 11—28 (япон.; рез. англ.)

Установлена связь: между рентгенографич. данными и расположением фумарол; между фумаролами, распределением подземного  $\text{CO}_2$  и положительными аномалиями поляризации; между р-рами низкого уд. сопротивления и деформированных пород. Большое кол-во  $\text{CO}_2$  наблюдается в зонах деформаций пород. Л. Ф.

71443. Петрография и петрохимия базальтов и некоторых андезитов в районе между г. Гронский Криж и сел. Пителова и Бартошова Леготка. Шварц (Petrografia a petrochemia žadičov a niektorých andezitov oblasti Hronský Kríž—Pitelova a Bartošova Lehôtka. Schwartz Jozef), Geol. práce, 1954, № 38, 3—38 (словац.; рез. русс., нем.)

В Крменницких горах Словакии, к востоку и юго-востоку от Крижской котловины, получили развитие биотито-амфиболовые и пироксеновые андезиты, риолиты, их туфы, а также базальты, лемнокварциты и породы осадочной серии — конгломераты и галечники. Изучены два типа пород: 1) оливковый базальт — из переходной диорито-габбровой магмы, по классификации Ниггли, — близкий к соммант-диоритовой и нормальной диоритовой магме, и 2) диопсидовый андезит — из переходной Si-монцитовой — нормальной диоритовой магмы (тип Вердника). Приводятся хим. анализы названных пород. Г. В.

71444. Петрохимические особенности ультраосновных и основных пород Бетпак-Далы и Юго-Западного Прибалхашья. Михайлов Н. П., Изв. АН КазССР, сер. геол., 1956, № 22, 23—32 (рез. казах.)

Химический состав дунито-перидотитового ряда обычен для пород этого типа (в %):  $\text{SiO}_2$  колеблется в пределах 33,26—42,58,  $\text{MgO}$  31,05—43,62, снижаясь при наличии  $\text{CaCO}_3$  до 26,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  7—14;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  несколько повышено (5—6). В пироксенитах снижается содержание  $\text{MgO}$  (9,88—18,96), увеличивается  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10,83—16,42) и Fe. Вариационная и барическая диаграммы показывают, что в химизме этой серии пород с постепенными переходами от дунита и перидотита до габбро и диорита намечаются скачкообразные изменения их свойств (в области содержания  $\text{SiO}_2$  42—45%), соответствующие переходу от бесполевошпатных ультрабазитов к породам группы габбро. Исходная магма имела габброперидотитовый состав; перидотитовая часть значительно преобладала. Л. Ф.

71445. Хромитовые месторождения в центральной части комплекса Стилуотер (графство Сунт-Грасс, штат Монтана). Хауленд (Chromite deposits in central part Stillwater Complex, Sweet Grass County, Montana. Howland A. L.), Geol. Survey Bull., 1955, № 1015-D, 99—121 (англ.)

Месторождения приурочены к поясу магматич. пород, слагающих северную часть докембрийского массива Бэртут. Комплекс подразделяется на 3 зоны: 1) базальную — диабазовые нориты, 2) зону ультраосновных пород — бронзитов, гарцбургитов, основных пегматитов и 3) слоистую зону — габбро, нориты, анортозиты. Все рудные тела хромитов приурочены к зоне 2 и представлены слоями протяженностью 260—1160 м и мощи. 0,55—1,50 м. Массивные хромитовые руды содержат до 30—42%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , вкрапленные руды — 0,5—30%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Хим. состав хромитов по четырем анализам (в %):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  41,55—47,72,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18,06—20,92,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,30—7,09, FeO 18,47—20,46,  $\text{MgO}$  9,38—11,21, MnO 0,15—0,21, NiO 0,10 (одно определение), CaO до 0,08,  $\text{TiO}_2$  0,44—0,79,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0,06 (одно определение),  $\text{SiO}_2$  0,20—0,80,  $\text{H}_2\text{O}^+$  до 0,12,  $\text{H}_2\text{O}^-$  0,08—0,24 (два определения). Общая кристаллохим. ф-ла:  $(\text{Cr}_{52-61}\text{Al}_{35-39}\text{Fe}_{9-19})_2\text{O}_3$ .

( $\text{Mg}_{45-51}\text{Fe}_{49-55}$ )O. Дан подробный геолого-экономич. обзор. Л. Т.

71446. Геохимическое изучение гранитов. II. Распределение бора и бериллия в гранитах Японии. Хамагута, Курода, Гораи (花崗岩に關する地球化学的研究, 第2報. 本邦産崗質岩石中のホウ素およびベリリウムの分布. 浜口博, 黒田六郎, 牛來正夫), 日本化学雑誌, Нихон кэкаку засси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 8, 919—930 (япон.)

Гранитные породы Японии классифицированы по происхождению, условиям залегания и особенностям двойников плагиоклаза на 2 основных типа: интрузивный (гранит, гранодиорит) и смешанный, возникший в результате гранитизации осадочных или магматич. пород. Определено содержание В и Ве в этих типах гранитов, подразделенных в свою очередь на ряд групп (всего 179 проб). В и Ве распределяются следующим образом. Интрузивный тип: В 3—30·10<sup>-4</sup>% (за исключением одной пробы, содержащей > 300·10<sup>-4</sup>%), средняя величина 11·10<sup>-4</sup>%; Ве 0,7—12·10<sup>-4</sup>%, средняя величина 4·10<sup>-4</sup>%. Между гранитами и гранодиоритами нет существенной разницы в содержании В и Ве. Смешанный тип: а) граниты, образовавшиеся из песчаных и иловых осадочных пород, т. е. гранитные породы, сопровождаемые биотитовыми гнейсами в отношениях перехода: мелкозернистые мигматиты содержат В в пределах 5—31·10<sup>-4</sup>%, средняя величина 17,2·10<sup>-4</sup>% — значительно больше, чем грубозернистые мигматиты (3—6·10<sup>-4</sup>%, средняя величина 4·10<sup>-4</sup>%). Различия в содержании Ве в этих двух видах мигматитов невелико: 2,7 и 4,0·10<sup>-4</sup>%. Содержание Ве в мигматитах значительно выше, чем в исходных осадочных породах. В метаморфич. зоне Хидака (о-в Хоккайдо) метаморфизованные и низкотемпературные глинистые сланцы содержат очень большое кол-во В: 62—250·10<sup>-4</sup>%. В результате процессов метаморфизации и гранитизации В увеличивается из исходных пород. У гранитных пород, образовавшихся в процессе гранитизации, не наблюдается избытка В по сравнению с гранитами интрузивного типа. б) Образовавшиеся из основных магматич. и метаморфич. пород. Содержание В в породах, образовавшихся из эгидиабазы, мало отличается от его содержания в гранитах интрузивного типа, а содержание Ве в них значительно меньше (1,2—3,1·10<sup>-4</sup>%, средняя величина 2,2·10<sup>-4</sup>%). Установлено, что для распределения В и Ве действителен 2-й геохим. закон Аренса (РЖХим 1956, 19043, 19044). Данные о распределении В и Ве хорошо согласуются с данными, полученными другими авторами. Часть I см. РЖХим 1956, 32269. Л. Л.

71447. Новый силикатный минерал осумилит и его кристаллическая структура. Миясиро (Osumilit, a new silicate mineral, and its crystal structure. Miyashiro Akihiko), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 1—2, 104—116 (англ.)

Минерал, найденный в вулканич. породах Саккабара в Киусиу (Япония) и принятый по ошибке за кордиерит, оказался новым минер. видом. Вмещающая порода — биотитсодержащий гиперстеновый плагиолипарит (риодатит). Ассоциирующие минералы — тридимит и кварц. Осумилит образовался в последнюю стадию консолидации плагиолипаритовой магмы. Цвет черный. Размер кристаллов до 5 мм. Габитус призматич. или таблитчатый. Форма диэгкоганальная-дипирамидальная ( $6/m\ 2/m\ 2/m = D_{6h}$ ). Пространственная группа:  $P6/m\ cc = D_{6h}^2$ . Размеры элементарной ячейки:  $a_0 = 10,17\text{Å}$ ,  $c_0 = 14,34\text{Å}$ ,  $a : c = 1:1,410$ , содержит две молекулы. Оптически положительный. Показатель преломления для Na:  $\omega = 1,545 - 1,547$ ,  $\epsilon = 1,549 - 1,551$ ,  $\epsilon - \omega = 0,004$ . Уд. в. 2,64. Хим. состав (в %):  $\text{SiO}_2$  50,78,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  24,85,  $\text{TiO}_2$  0,01,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,95, FeO 9,97,  $\text{MgO}$  6,68, MnO 0,40, CaO 0,61,  $\text{Na}_2\text{O}$  1,00,  $\text{K}_2\text{O}$  1,42,  $\text{H}_2\text{O}^+$  1,73,  $\text{H}_2\text{O}^-$  0,27, сумма 99,67. Ф-ла (K, Na, Ca) (Mg, Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub> (Al, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>.



(Si, Al)<sub>12</sub>O<sub>30</sub>H<sub>2</sub>O. Минерал изоструктурен милариту. Назван по старой провинции Осуми. Г. В.

71448. Минералы группы Ортлер-Вил. Микроклины из пегматитов месторождения Валь Мартелло и его растворимость. Томба (I minerali del gruppo dell'Ortler-Vil-Microcline della pegmatite di Val Martello e sua solubilità. Tomba Anna Maria), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. scil. fis., mat. e natur, 1953, 15, № 3—4, 203—206 (итал.)

В трещинах расслоений, соответствующих характерным плоскостям микроклина (М), имеются включения мелких кристаллов серицита, гранул кварца, пигментаций окислов железа и глинистых минералов. Средний уд. в. 2,682. Определение 2V, важное для характеристики М: 2V = 81° ± 2. Хим. состав (%): SiO<sub>2</sub> 64,15; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19,56; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,11; MgO 0,04; CaO 0,49; K<sub>2</sub>O 14,43; Na<sub>2</sub>O 1,60. Согласно анализу для М установлена ф-ла K<sub>1-01</sub>Si<sub>2-99</sub>Al<sub>1-01</sub>O<sub>6</sub>. Для определения растворимости в воде компонентов, входящих в состав калиевого полевого шпата, 5 г не очень мелко распыленного минерала помещали в мелкопористый фильтр, промывали дистилл. водой в течение 15 дней и определяли кол-во, перешедшее в р-р. Наибольшая растворимость установлена для К (4,92%) и Na (0,47%). Предыдущие сообщения см. тот же журнал, 1952, 13, 79—83; 83—88. Н. Х.

71449. Искусственный и природный мусковит. Йодер, Эйгстер (Synthetic and natural muscovites. Yoder H. S., Eugster H. P.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, 8, № 5—6, 225—280 (англ.)

Изучение природных и синтетич. мусковитов показало, что наиболее распространенным является двухслойный моноклинный мусковит; гораздо реже встречаются трехслойный тригональный и однослойный моноклинный мусковиты. Опытные данные по изучению синтеза мусковитов устанавливают верхний предел устойчивости по кривой, проходящей через точки 625°, 5000 атм; 665°, 15 000 атм и 715°, 30 000 атм. Кривая разграничивает области равновесия мусковитов, с одной стороны, и системы санидин + корунд + пары, — с другой. Отмечен переход однослойного мусковита в двухслойный. Соотношение устойчивости мусковита и минимальной кривой плавления системы «гранит» показывает, что мусковит может формироваться в гранитных магмах при давл. > 1500 атм. Л. Ф.

71450. Монтебразит из Парка Восьмой мили в графстве Фримонт, штат Колорадо. Хейнрих, Корн (Montebrasite from Eight mile Park, Fremont County, Colorado. Heinrich E. Wm., Corey A. L. S.), Amer. Mineralogist, 1955, 40, № 11—12, 1141—1145 (англ.)

В настоящее время принята следующая номенклатура минералов группы амблигонита: 1. Li>Na·Fe>OH амблигонит, OH>F монтебразит; 2. Na>Li·OH>F натромонтбразит. Последний минерал впервые был открыт Шаллером, в пегматитах Парка Восьмой мили и назван натрамблигонитом (1911, 1916 гг.), но впоследствии переименован во фремонит (1914, 1916 гг.). В 1951 г. в тех же пегматитах Хейнрих открыл монтебразит следующего состава (в %): Li<sub>2</sub>O 5,02, Na<sub>2</sub>O 6,23, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 35,77, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 45,87, F следы, H<sub>2</sub>O 7,04, сумма 99,93; отношение Na : Li = 1 : 1,7. Ассоциирующие минералы (в порядке выделения): магматогенные — (микроклин, спессартит, апатит, кварц), (зеленый мусковит, берилл) и черный турмалин: гидротермальные — синий, зеленый и красный турмалин (клевеландит, кварц, берtrandит?), (бронзовый мусковит, глинистый минерал) и гематит; гипергенный — кальцит. Время выделения монтебразита между красным турмалином и клеветандитом. Г. В.

71451. О новых разновидностях виллюита. Ляхович В. В. Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 128—144

При обработке полевого материала из района трубки Эринга на р. Вилло (о генезисе см. РЖХим, 1956, 12684),

автор обнаружил 5 генетич. разновидностей виллюита, различающихся по парагенезису, хим. и спектрографич. составу и кристаллографич. формам. I. В серпентинитах, с гроссуляром и ахтарандитом. Хим. состав (в %): SiO<sub>2</sub> 35,30; TiO<sub>2</sub> 1,03; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,07; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,10; MnO 0,05; MgO 0,82; CaO 36,49; H<sub>2</sub>O- 0,18; сумма 97,04; FeO и H<sub>2</sub>O+ не определялись, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O не обнаружены. Спектральный состав (по 4 анализам): Be, As, Cu, Ga, Cr, V, Sr и Ti — во всех случаях; Ni, Zr и Co — в трех случаях; Zn — в одном случае. II. В мергелеподобной породе, с гроссуляром и демантоидом. Хим. состав: SiO<sub>2</sub> 34,96; TiO<sub>2</sub> 0,50; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,62; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,17; FeO 1,32; MgO 7,09; CaO 36,11; Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 0,35; H<sub>2</sub>O- 0,20; H<sub>2</sub>O+ 2,98; сумма 100,30. Спектральный состав (по 4 анализам): Ni, Cr, V, Sr и Ti — во всех случаях; Be и Ga — в трех случаях; Cu и Zr — в двух случаях; Co — в одном случае. III. В сканированном порфирите, превращенном в плотную гранатовую породу, с гроссуляром и зонами черного титанистого граната. Хим. состав: SiO<sub>2</sub> 39,02; TiO<sub>2</sub> 0,81; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12,07; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,18; FeO 1,17; MnO 0,07; MgO 8,15; CaO 35,26; Na<sub>2</sub>O 0,20; H<sub>2</sub>O- 0,07; H<sub>2</sub>O+ 0,22; сумма 100,22; K<sub>2</sub>O нет. Спектральный состав (по 4 анализам): Be, Ni, Ga, V, Sr и Ti — во всех случаях; Cr — в трех случаях; Zr и Co — в двух случаях; Cu — в одном случае. IV. В белой мергелеподобной породе, с гранатом. Спектральный состав (1 анализ): Be, Ni, Zr, Ga, Cr, Sr, Co и Ti. V. По трещинам в траппе. Спектральный состав (1 анализ): Be, Cu, Ni, Zr, Ga, Cr, V, Sr, Co, Sn и Ti. Основные отличительные свойства названных разновидностей: I — ассоциация с ахтарандитом, присутствие As; II — ассоциация с демантоидом; III — повышенное содержание Ti; IV — микроскопич. формы, отсутствие V; V — присутствие Sn. Различный спектральный состав виллюитов и гранатов отражает литологич. неоднородность материнских пород и петрогич. изменение состава постмагматич. р-ров. Г. В.

71452. Княинит, андалузит и силлиманит в сланцах из квадрата Болс-Батт, штат Айдахо. Хиэтаниен (Kyanite, andalusite, and sillimanite in the schist in Boehls Butte quadrangle, Idaho. Hietaenen Anna), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 1—2, 1—27 (англ.)

Произведено петрографич. изучение кордиеритосодержащих слюдястых сланцев с княинитом (I), андалузитом (II) и силлиманитом (III). Под микроскопом наблюдаются следующие замещения: III → I; III → II; I → II; I → III и II → III. Определен хим. состав отдельных минералов (в %): I (два анализа) SiO<sub>2</sub> 35,84; 36,76; TiO<sub>2</sub> 0,01; 0,01; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 63,48; 62,74; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,22; 0,32; FeO 0,08; 0,01; MgO 0,41; 0,04; K<sub>2</sub>O 0,08; 0,12; H<sub>2</sub>O- 0,01; 0,01; H<sub>2</sub>O+ 0,15; 0,14; сумма 100,27; 100,15; MnO, CaO, Na<sub>2</sub>O и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> отсутствуют; II SiO<sub>2</sub> 36,74; TiO<sub>2</sub> 0,01; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 62,70; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,36; FeO 0,05; Mg 0,03; CaO 0,02; K<sub>2</sub>O 0,07; H<sub>2</sub>O- 0,01; H<sub>2</sub>O+ 0,15; сумма 100,14; MnO, Na<sub>2</sub>O и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> отсутствуют; кордиерит SiO<sub>2</sub> 49,46; TiO<sub>2</sub> 0,01; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 33,58; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,14; FeO 2,12; MnO 0,08; MgO 12,06; CaO 0,03; Na<sub>2</sub>O 0,14; K<sub>2</sub>O 0,30; H<sub>2</sub>O- 0,10; H<sub>2</sub>O+ 1,71; сумма 99,73; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> отсутствует; биотит SiO<sub>2</sub> 39,29; TiO<sub>2</sub> 0,58; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21,06; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,30; FeO 5,81; MnO 0,04; MgO 19,13; Na<sub>2</sub>O 0,33; K<sub>2</sub>O 8,60; F 0,08; H<sub>2</sub>O- 0,07; H<sub>2</sub>O+ 4,69; сумма (за вычетом O) 99,95; CaO отсутствует. В целом для княинит-андалузит-силлиманит-кордиеритовой породы выполнен хим. анализ и подсчитан модальный состав. Г. В.

71453. Рудоносность скарнов различных металлогенических эпох Центрального Казахстана. Мирошниченко Л. А., Изв. АН КазССР, сер. геол., 1955, вып. 21, 29—40 (рез. казах.)

Дано описание развития рудоносных скарнов Центрального Казахстана по выделенному ранее пяти металлогенич. эпохам. Установлено закономерное увеличение интенсивности рудной минерализации в скарнах от наиболее древних (каледонских) к более молодым (варисским). Заметные скопления полезных скарновых минералов ха-

актерны для ранневарисской (Fe, Pb, Zn, Cu) и поздневарисской (редкие металлы) эпох. Путем сравнения автор приходит к выводу об общих закономерностях накопления рудных элементов для скарнов и месторождений других генетич. типов, выдвигая рудоносные скарны в качестве индикаторов рудной минерализации гидротермального типа.

З. С.

**71454. Примеры метасоматоза при образовании магнетитовых и железомagnetитовых карбонатов. Кобзарь П. Н.**, Тр. Горно-геол. ин-та, Уральск. фил. АН СССР, 1955, вып. 26, 166—174

Рассмотрены закономерности образования карбонатов в месторождении Абаил (Южный Казахстан), приуроченном к известнякам нижнего палеозоя. Образование происходило метасоматич. путем в несколько стадий. Последовательность: доломит — анкерит — пистомезит и сидероплезит, что указывает на обогащение гидротермальных р-ров сначала Mg, а затем Fe и Mn. Каждая последующая стадия замещала предыдущую. Недоломитизированные известняки железистыми карбонатами не замещались. Пиритизация — наиболее поздний наложенный процесс. Порядок степени подвижности:  $\text{CO}_2$  —  $\text{CaO}$  —  $\text{MgO}$  —  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ . Приведены близкие примеры для Кара-тау и Берёзовского месторождения на Алтае. Выполнено 6 хим. анализов анкерита, пистомезита и сидероплезита. Л. Т.

**71455. Некоторые наблюдения по подвижности и диффузии калия при метаморфизме. Датт (Quelques observations sur la mobilité et la diffusion du potassium au cours du métamorphisme. Dutt Amitava)**, Bull. Soc. géol. France, 1955, 5, № 4-6, 279—286 (франц.)

Автор применяет метод, основанный на определении содержания K в породе по радиоактивному излучению изотопа  $\text{K}^{40}$ . Сделана попытка интерпретации результатов, однако высказанные предположения требуют подтверждения путем более глубокого исследования физ.-хим. условий, имевших место в момент трансформации. Л. А.

**71456. Изучение метасоматических явлений в амфиболитах горы Лионне. Петерлонго (Étude des phénomènes métasomatiques dans les amphibolites des Monts du Lyonnais. Peterlongo Jean)**, Bull. Soc. géol. France, 1955, 5, № 4-6, 361—374 (франц.)

Проведено детальное хим. и микроскопич. изучение мигматизированных амфиболитов. Баланс мигматизации складывается следующим образом: привнос Si в значительных, а Na в малых кол-вах, вынос Fe, Mg, Ca в значительных кол-вах, содержание Al постоянное или с некоторым уменьшением. Сравнение с другими мигматизированными амфиболитами Центрального Французского массива показывает, что природа р-ций в изученном случае является той же самой, что и в более глубоких зонах. Механизм мигматизации амфиболитов имеет много общих черт с мигматизацией гнейсов. В статье приведены 4 хим. анализа изученных пород и 8 подсчетов молекулярного состава. Л. А.

**71457. Петрохимическое и минералогическое исследование некоторых словацких кварцитов и возможность их использования для производства диносовых огнеупоров. Яркоуцкий (Petrochemické a mineralogické štúdie niektorých slovenských kremencov a ich použitie v priemysle síliky. Jarkovský Jan)**, Geol. práce, 1954, № 36, 107—146 (словац.; рез. русск., нем.)

Исследованы следующие типы кварцитов: 1) неогеновый гидротермального происхождения (окремнелые андезитовые и дацитовые породы); 2) неогеновый пресноводный, или лимнокарварциты (из горячих источников, содержащих  $\text{SiO}_2$ , предшествовавших излиянию риолитов); 3) осадочный триасовый (из песка и галечника, измененных в процессе диagenеза); 4) осадочный неогеновый, аналогичный предыдущему. Только первый тип и частично второй являются пригодными для произ-ва огнеупоров. Приводятся 20 хим. анализов кварцитов и генетически связанных с ними пород.

Г. В.

**71458. Анализ медной руды из района Намчен. Цой Сам Ел, Ким Най Су, Ли Ман Сек (남첸 지방동광의 분석. 최삼열, 김내수리 분석, 조현민 주주의 인민공화국학원보학파)**, Чосон минчучун инмин конхвагун гвахаквон хакпо, 1955, № 2, 3—5 (кор.)

Произведен анализ новой Cu-руды, найденной в районе Намчена, и установлена ее пригодность в качестве металлургич. сырья. Содержание в руде  $\text{CuO}$  составляет (в %): 6,07,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  14,90,  $\text{SnO}_2$  3,68,  $\text{SiO}_2$  9,67,  $\text{CaO} + \text{MgO}$  1,14,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  36,18,  $\text{MnO}$  0,20,  $\text{SO}_2$  27,19,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0,80, Ag, Sb и Bi — следы.

Т. Л.

**71459. Осадочные фации железорудных формаций (в порядке дискуссии). Персивал (Sedimentary facies of iron formation (Discussion). Percival F. G.)**, Econ. Geol., 1954, 49, № 8, 905 (англ.)

Полемизуя с Г. Л. Джеймсом (РЖХим, 1956, 68168), высказавшим мнение, что железорудные формации докембрия были образованы в условиях исключительно продолжительного и глубокого хим. выветривания, автор приводит пример современного глубокого выветривания дунитов в Конзкри (Французская Гвинея), приводящего к образованию мощного слоя латеритов с очень высоким содержанием Fe.

В. В.

**71460. Минеральные вещества как функции pH и окислительно-восстановительного потенциала особенно применительно к зоне окисления и вторичного обогащения месторождений. Гаррелс (Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulphide ore deposits. Garrels Robert M.)**, Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 5, № 4, 153—168 (англ.)

Для минералов, образовавшихся при низких и постоянных т-рах и давлениях, построены диаграммы pH — Eh, которые воспроизводят подавляющее большинство взаимных соотношений между минералогич. ассоциациями, наблюдающимися в природе. При этом допускается, что природные системы исключительно близки к равновесным системам. Исключением является лишь постоянное существование сульфат-иона в условиях, при которых теоретически должно было бы осуществляться его восстановление в сульфид-ион. Диаграммы выявляют связь между «зоной окисления» и «зоной вторичного обогащения» месторождений. Л. Б.

**71461. Никопольские манганокальциты — сложные системы изоморфных смесей (Mn, Ca)  $\text{CO}_3$ . Грязнов В. И.**, Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1955, № 9, 303—309

Исследованию подвергались 8 образцов карбонатного материала, очищенного от видимых простым глазом включений, из палеогеновой марганцоворудной провинции. Приведены результаты хим., термич., рентгенотермич. и фазового анализов. Карбонаты представлены одним или несколькими промежуточными минералами изоморфного ряда родохрозит—кальцит с незначительной примесью  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{FeCO}_3$ . Сложный состав карбонатов является следствием длительных диагенетич. процессов. Р. Х.

**71462. Геохимическое изучение марганцевых руд на шахте Инакураиси, Хоккайдо. Сэкино, Като, Икеда (北海道網走市石炭山 マンガン 鑛床 化学探査報告. 關根節郎, 加藤甲子, 池田喜治代), 地質調査所月報, Тисицу тэсэсэ гэнпо, Bull. Geol. Survey Japan, 1955, 6, № 11, 41—46 (япон.; рез. англ.)**

Изученные руды содержат 25—30% Mn; породообразующим минералом является родохрозит. В качестве индикатора (указателя) принят Zn, так как было отмечено увеличение содержания Zn в почвах по простиранию рудных пластов.

Л. Ф.

**71463. Изотопный состав серы в связи с вопросом о возрасте пиритов осадочного генезиса. Виноградов А. П., Чупачин М. С., Гриненко В. А., Трофимов А. В.**, Геохимия, 1956, № 1, 96—105

Для  
8367)  
сульфи  
41 об  
1 обра  
его с  
следук  
на ма  
систем  
SO<sub>2</sub>—  
лась н  
прониз  
та был  
изотоп  
метеор  
разни  
котор  
ритах  
между  
пирит  
нения  
в стор  
Для о  
топной  
состав  
в рез  
разли  
минер  
степен  
гут во  
пирит  
71464.  
со  
sele  
d o  
№  
Авт  
родно  
Кант  
морол  
верхн  
(ципл  
Se из  
71465  
юго  
фич  
Вог  
Ль  
Исо  
тигра  
мыш.  
песча  
щих  
связа  
ских  
идоль  
ним м  
фотен  
него  
лени  
вестн  
приур  
гипсо  
Пред  
не соде  
71466  
в  
Tr  
С.  
Пр  
Bore

Для проверки предположения Тода (РЖХим, 1953, 8367) о корреляции изотопного состава серы осадочных сульфидов с возрастом их образования были исследованы 41 образец пирита, 5 образцов различных сульфатов и 1 образец троилита.  $SO_2$  из пирита получался нагреванием его с  $PbO$ , из сульфатов — переводом в сульфид  $Pb$  с последующим окислением. Изотопный анализ проводился на масс-спектрометре MC-2M с измененной напусковой системой, позволяющей подводить одновременно оба газа  $SO_2$  — образца и стандарта. Запись отношений производилась на массах 48 и 50. Масс-спектральные измерения воспроизводились с точностью до  $\pm 0,01\%$ . В качестве стандарта был использован сульфат Гренландского моря. Уровень изотопного состава серы троилита из Сихотэ-Алиньского метеорита  $S^{32}:S^{34} = 22,20$  принят за нулевой. Измерялась разница между изотопным составом троилита и образцов, которая пересчитывалась в абс. отношения.  $S^{32}:S^{34}$  в пиритах колеблется от 21,280 до 23,261. Максим. разница между самым «тяжелым» сульфатом и самым «легким» пиритом достигается 7,84%. 3 образца пиритов дали изменения изотопного состава серы по глубине их нахождения в сторону меньшего содержания  $S^{34}$  для верхних слоев. Для осадочных пиритов не наблюдается зависимости изотопного состава серы от их геологич. возраста. Изотопный состав серы сульфидов, повидимому, может меняться в результате обмена серы осадочных сульфидов с серой различного характера соединений в процессе образования минералов и пород. В восстановительных условиях от степени восстановления сульфидов в разных условиях могут возникнуть различные отношения  $S^{32}:S^{34}$  в осадочных пиритах.

**Р. Х. 71464. Новые месторождения самородного селена. Томпсон, Роч, Брэддок** (New occurrences of native selenium. Thompson M.E., Roach Carl, Bradock William), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 1—2, 156—157 (англ.).

Авторами установлено три новых месторождения самородного Se: 1) Южная Дакота, Рэд Ход Ноу, 2) Монтроз Кант, рудник Пинат, 3) Гранд Кант, Парко Ноу. Самородный Se содержится в песчанниках нижнемелового или верхнеюрского времени в ассоциации с V- и U-минералами (хиперит, метатитанит, метароссит и корвусит). Свойства Se из трех районов сходны.

**Т. Р. 71465. О приуроченности полезных ископаемых миоцено-западной окраины Русской платформы к стратиграфическим горизонтам и их фациям.** Кудрин Л. Н., Вopr. минералогии осадоч. образований. Кн. 3-4, Львов, Львовск. ун-т, 1956, 266—274

Исследования показали, что для определенных стратиграфич. горизонтов характерен ряд полезных ископаемых. 1. Бурые угли в областях распространения глинисто-песчаных дельтово-прибрежных морских фаций, выполняющих понижения верхнемелового рельефа. 2. Бентониты связаны с туфогенными породами, залегают в толще морских отложений и переслаиваются с ними. 3. Диатомиты вдоль верхнетуртонской и нижнесарматской береговой линии моря. 4. Марганцовые руды (родохрозит) связаны с туфогенными глинисто-известковыми песчаниками верхнего туртона. 5. Каолины среди песчано-углистых отложений нижнего туртона. 6. Широкое развитие имеют известняки, песчаники, пески, гончарные глины и гипсы, приуроченные к различным возрастным горизонтам. С глисто-известковыми (ратинскими) отложениями близ Предкарпатского прогиба связана самородная S. Данные спектрального анализа показывают повышенное содержание в породах Sr и Mn.

**Л. Ф. 71466. Аномальная радиоактивность в верхнем триасе в Boregax. Жюрен** (Radioactivité anormale dans le Trias supérieur des Vosges. Jurain Georges), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 15, 975—977 (франц.).

При изыскании и добыче бурных углей в верхнем триасе Boregax установлена повышенная радиоактивность, со-

ставляющая (в имп./сек): в пестрых мергелях 12—15, в доломитах 10, в песчаниках с бурым углем 10—50, в мергелях и гипсах 10—35. Содержание U в песчаниках с бурым углем составляет 12,7—18,8 мг/кг, что является повышенным по сравнению с его средним содержанием в литосфере 4,3 мг/кг. Автор высказывает гипотезу о накоплении U вместе с V (накопление V в бурых углях является установленным) в результате биологич. активности и совместных (U и V) окислительно-восстановительных процессов.

**В. К. 71467. Радиоактивность и содержание урана в некоторых меловых сланцах Великой центральной равнины. Туртелот** (Radioactivity and uranium content of some cretaceous shales, Central Great plains. Tourtelot Harry A.), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1956, 40, № 1, 62—83 (англ.).

Определена радиоактивность и построены  $\gamma$ -профили для толщ черных органич. сланцев мелового возраста в центральной и западной части Южной Дакоты, большей части Небраски, Северного Канзаса и северо-восточных районов Колорадо. В 6 образцах сланцев из Южной Дакоты и 8 образцах палеозойских сланцев из Виргинии, Техаса и Теннесси определено содержание отдельных элементов (хим. и спектральными методами, в %): Be  $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ ; B  $1 \cdot 10^{-2}$ —0,5; Na 0,1—1,0; Mg 0,1—5,0; Al 1,0 до  $>10,0$ ; Si 5 до 10,0; K 0,1—5,0; Ca 0,1—10; Sc до  $1 \cdot 10^{-3}$ ; Ti  $5 \cdot 10^{-2}$ —1,0; V  $5 \cdot 10^{-3}$ —0,5; Cr  $5 \cdot 10^{-3}$ —0,1; Mn  $5 \cdot 10^{-3}$ —0,1; Fe  $1 \cdot 10^{-2}$ —10,0; Co  $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ ; Ni  $5 \cdot 10^{-3}$ —0,5; Cu  $5 \cdot 10^{-3}$ —0,5; Zn до  $1 \cdot 10^{-2}$ ; Ga  $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ ; Sr  $5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ ; Y  $1 \cdot 10^{-3}$ —0,5— $1 \cdot 10^{-2}$ ; Zr  $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ ; Mo  $1 \cdot 10^{-3}$ —0,5; Ag до  $1 \cdot 10^{-3}$ ; Sn до 0,5— $1 \cdot 10^{-2}$ ; Ba  $5 \cdot 10^{-2}$ —0,5; La до  $1 \cdot 10^{-2}$ ; Yb до 0,5— $1 \cdot 10^{-2}$ ; Pb  $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ ; U  $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ . Обсуждаются возможные источники урана.

**А. Г. 71468. Химический состав древних отложений. Шабарова Н. Т.**, Докл. АН СССР, 1955, 105, № 5, 1031—1033

Исследованы осадки древнего Каспия (постплиоцен) на западном побережье Каспийского моря и нефтяной песок чокракских слоев (средний миоцен) Кавказа. Были использованы ранее описанные методы и схема анализа (Шабарова Н. Т. Сб. Современные аналоги нефтеносных фаций, М., 1950). В отложениях древнего Каспия было найдено (в % к абс. сух. в-ву осадка): органич. соединений 1,244—1,971; золы 87,23—91,10;  $CO_2$  карбонатной 4,07—5,48; в составе органич. соединений — битумы (липиды) 0,038—0,061; азотистые в-ва белковой природы 0,013—0,015; негидролизующий остаток органич. соединения 1,09—1,17; неисследованные соединения 3,69—6,05. В нефтяном песке определено соответственно: 6,318; 86,52; 6,51; 5,91; 0,038; 0,37; 0,66. Углеводы везде отсутствовали. Если хим. состав отложений древнего Каспия и среднего миоцена в колич. выражении мало отличается от состава современных морских осадков, то качество состав их резко отличный. Это отличие хорошо видно, если выразить процентное содержание отдельных компонентов органич. в-ва илов по отношению к сумме всех органич. соединений. В древних отложениях главная составная часть приходится на негидролизующий остаток 94,05—95,28; содержание битумов 1,93—4,91 и азотистых в-в. 0,66—1,31.

**О. Ш. 71469. О содержании фосфора в карбонатных конкрециях угленосных отложений Донецкого бассейна. Зарицкий П. В.**, Докл. АН СССР, 1956, 106, № 6, 1072—1075

На основе данных 25 анализов конкреций из продуктивной толщ Западного Донбасса установлена связь состава конкреций с фациальными особенностями вмещающих пород. Содержание фосфора (в %) в этих образованиях изменяется следующим образом (в скобках — средние значения): морские 0,14—0,34 (0,22), прибрежные 0,16—1,07 (0,73), лагунно-заливные 0,29—1,50 (0,86), лагунно-бо-



лотные 0,19—0,30 (0,24), торфяно-болотные (уголь) кальцитовые и анкеритовые 0,014—0,035 (0,022), те же сидеритовые 0,20, болотные («почва» угля) 0,052—0,079 (0,065), болотные («подпочва» угля) 0,071—0,089 (0,08). Эти соотношения сохраняются, в основном, и для вмещающих пород. При этом кларк относительной конц-ии Р в конкрециях всегда  $>1$ . Отмечено, что в ходе диагенетич. миграции Р является более подвижным, чем Fe, но менее подвижным, чем Mn, С и Са. Автор предполагает поступление Р с суши в виде взвесей в речном стоке с дальнейшим распределением в море по степени дисперсности материала. Г. В.

**71470. О некоторых особенностях образования доломитовых пород Туркестанского яруса палеогена Ферганы.** Кондратьева И. А., Холодов В. Н. В кн.: Вopr. минералогии осадоч. образований. 2. Львов, ун-т, 1955, 219—222

На основании изучения 165 образцов пород установлено, что содержание нерастворимого остатка в среднем не превышает 6—7%. Отмечено, что с увеличением содержания доломита в породах: 1) возрастает кол-во обломочного материала, что указывает на сходство условий их осадконакопления; 2) преобладают процессы перекристаллизации, ведущие к образованию реликтовых и мелкокристаллич. структур. Вторичные процессы замещения кальцита доломитом протекают в зависимости от хим. состава исходного в-ва и могут протекать как в стадии позднего диагенеза, так и в сформировавшейся породе. Л. Ф.

**71471. Газы, связанные с солями в калийных разработках.** Гимм (Salzgebundene Gase im Kalibergbau. Gimm Werner), Freiburger Forschungsh., 1955, А, № 42, 105—138 (нем.)

Газовые включения в калийных солях Южного Гарца и Верра, достигающие 90—160 см<sup>3</sup> газа на 1 кг соли, могут быть причиной возникновения рудничных взрывов и пожаров. По данным известных анализов, для 10 проб из 2 областей в состав газов, кроме CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, входят H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и иногда тяжелые углеводороды. В некоторых образцах величина «горючей части» достигает 27%. Установлена связь между газобразованием, петрографией и тектоникой района. Рассмотрены причины газовых выбросов, накопление газа в соли, разрушение структуры и газовый выброс, спонтанное обезгаживание соли, техника безопасности, включающая обнаружение взрывоопасных зон, защита подземных сооружений, смягчение газового выброса. Р. Х.

**71472. Распределение элементов в глинах палеозойского Волго-Уральской области.** Катченков С. М., Докл. АН СССР, 1956, 107, № 1, 115—118

На основании спектрального и хим. изучения 279 образцов глин сделаны выводы о распределении хим. элементов: 1. Среднее содержание элементов в глинах ниже их содержания в литосфере вследствие обогащенности пород карбонатными примесями. 2. Распределение элементов по системам (в %): в девоне повышенное содержание Ва (0,057) и Cu (0,007); в карбоне V (0,011) и Cr (0,012); в перми Na (1,9); Mg (3,0); Sr (0,07); Mn (0,055) и Ni (0,0062). 3. Конц-ии Са, Na, Mg увеличиваются от девона к перми. 4. Накопление Cu, V, Cr в нижнем карбоне автор связывает с повышенным содержанием органич. в-ва в осадках. Л. Ф.

**71473. Глины готеривских отложений в Татарской АССР и прилегающих районах Ульяновской области.** Логинава В. Н., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. геол. н., 1955, № 3, 90—108

Глины изучались микроскопич., рентгенографич., термич., хим. и физ.-технич. методами. Основным минералом тонких фракций является монтмориллонит, а в меньшем кол-ве присутствует каолинит. Дисперсность глин повышается с глубиной и снижается с северо-востока на запад. Отмечено повышенное содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и преобладание MgO над CaO. Рассмотрены возможные области применения. Л. Т.

**71474. Исследование песков окрестностей г. Воронежа как формовочных материалов.** Вишняков С. Г., Дурнев Ю. Ф., Подшивалов И. А., Подшивалов Ю. А., Табацкий И. А., Хожанов Н. П., Щербин С. С., Бюл. О-ва естествоисп. при Воронежск. ун-те, 1955, 9, 72—87

Из 11 пунктов естественных обнажений и карьеров были отобраны 80 проб кварцевых песков аптского, альбского и четвертичного возраста и подвергнуты механич. разделению. Для некоторых проб определен минералогич. состав и произведены технологич. испытания. Из разных источников собраны 8 хим. анализов. Г. В.

**71475. К геохимии нефти.** Крейци-Граф (Zur Geochemie des Erdöls. Krejci-Gräf K.), Erdöl-Z. Bohr- und Fördertechn., 1955, 71, № 8, 109—112 (нем.)

Обсуждаются направления исследовательской работы по изучению состава нефтей для решения вопроса об их происхождении и преобразовании. Большое внимание обращено на важность изучения содержания порфиров, гемин, микроэлементов (As, В, Р, Br, Cr, V, Mo и U) в осадках различного типа, нефтях и нефтеподобных в-вах. Указана необходимость изучения содержания С, O, N в продуктах преобразования органич. в-в и солевого состава вод нефтяных месторождений. А. Г.

**71476. Осадочные геохимические фации по профилю окислительно-восстановительного потенциала и нефтепроизводящие их типы.** Теодорович Г. И., Сов. геология, 1955, № 47, 83—87

Уточняется положение вероятных нефтепроизводящих фаций среди общего комплекса геохим. фаций путем рассмотрения основных типов профилей окислительно-восстановительного потенциала в субаквальных отложениях. Л. Л.

**71477. Химические и петрографические исследования угольного пласта «Антони», участка Фалькенлау, Эгерланд.** Чивран, Петрашек (Chemische und petrographische Untersuchungen der Antoni — Fölsz — Kohle des Falkenauer Reviers im Egerlande. Civrán Guido, Petrascheck Wilhelm), Brennstoff-Chemie, 1955, 36, № 3/4, 54—57 (нем.)

Приводятся данные анализов ксилена и дюрена (в % на чистый уголь): С 72,71 и 73,88, Н 4,59 и 6,5, кокс 59,9 и 43,36, летучие 40,1 и 56,64, целлюлоза 1,87 и 4,4, гуминовые кислоты 12,18 и 61,6, лигнин 50,81 и 12,6. Автор предполагает, что тангенциальное давление ведет к увеличению углерода, кокса, гуминовых к-т и к уменьшению целлюлозы и лигнина. Л. М.

**71478. Угленосность нижнего карбона Русской платформы.** Котлаук В. А., Сб. науч.-техн. информ. М-ва геол. и охраны недр, 1955, № 1, 46

В результате литологич. изучения 100 разрезов глубоких скважин сделаны следующие предварительные выводы: центральная часть Русской платформы малоперспективна в отношении угленосности, так как сталингорский угольный горизонт отсутствует или слабо развит; перспективны восточная часть Русской платформы — Прикамья и левобережье Волги; наиболее благоприятна территория Татарской АССР. М. Я.

**71479. Карпатит — новый органический минерал из Закарпатья.** Пиотровский Г. Л., Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1955, № 9, 120—127

Описан кристаллич. органич. минерал, сопутствующий керситу, в трещинах и пустотах по зоне контакта диорит-порфири и третичных флишевых отложений, представленных аргиллитами. Минерал находится в тесной ассоциации с аморфным хрупким органич. в-вом смолообразного характера. Хим. состав 2 образцов (в %): С 92,22; 92,08; Н 4,08; 4,03; O (по разности) 3,70; 3,89; С : Н : O = 33 : 17 : 1. Цвет светло-желтый, блеск (в агрегатах) шелковистый, черта светло-желтая (светлее керсита), сингония моноклиная, габитус игольчатый. Т. плавл. ~430°С, уд. в. 1,40, твердость ~1.  $N_p = 1,780 \pm 0,002$ .

$Nt = 1,977-1,982$ ,  $Ng = 2,05-2,15$ . Приведены результаты гониометрич. и рентгеновских исследований. Предлагается название карпатит. Р. Х.

**71480. Инженерно-геологическая классификация и характеристика видов воды в горных породах. Приклонский В. А.** В сб.: Вопр. изучения подзем. вод и инж.-геол. процессов. М., АН СССР, 1955, 140—158. Описываются виды связанной и свободной воды в породах. Связанная вода удерживается в породах силами, превышающими силу тяжести (конституционная, кристаллизационная воды — выделение ее из кристаллов сопровождается разрушением решетки; цеолитная — удаление ее уменьшает уд. вес минерала; межплоскостная — в глинистых минералах типа монтмориллонита, выделение сопровождается сжатием решетки). По влиянию на физико-химические свойства глины различается вода твердого состояния глинистых пород — гигроскопическая, не придающая породе пластичности свойств, и вода полутвердого и пластичного состояния пород (осмотич. вода). Практически границы между этими видами является величина максим. молекулярной влагоемкости (или близкая ей величина нижнего предела пластичности); при влажности, меньшей этой величины, сопротивление сжатию глины еще велико, выше глины становится пластичной, деформируемость быстро увеличивается. Отмечаются породы в скрыто-текущем состоянии, когда естественная влажность превышает верхний предел пластичности (молодые глинистые отложения). Капиллярное состояние воды в породах имеет практич. значение, в основном, для нецементированных песчаных пород. Свободная вода находится в породах под действием силы тяжести. Она обладает растворяющей способностью, может оказывать на породы механич. действие (суффозия и гидродинамич. давление) и гидростатич. давление. Л. Ф.

**71481. Принципы зонального районирования грунтовых вод. Гармонов И. В.** В сб.: Вопр. изучения подзем. вод и инж.-геол. процессов. М., АН СССР, 1955, 14—17. Выделены 4 гидрохим. зоны вод:  $HCO_3^-$ — $SiO_2$ ;  $HCO_3^-$ — $Ca$ ;  $SO_4$  и  $Cl$ ;  $HCO_3^-$ — $Ca$  — горных областей Крыма и Кавказа. В основу районирования берется хим. состав воды, который резко реагирует на весь комплекс зональных природных условий. Л. Ф.

**71482. Условия формирования солевого состава подземных вод. Кулаков Н. В., Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1955, 46, 107—119.**

Проведены следующие эксперименты: искусственно составленную воду, аналогично природной воде сульфатно-натриевого типа, упаривали но не доводили до кипения. В процессе упаривания в 4, 8, 16 раз анализировались как р-р, так и выпавший осадок. В осадке каждый раз был обнаружен только  $CaSO_4$ . В р-ре по мере концентрирования увеличивалось процентное содержание хлоридов, при уменьшении гидрокарбонатов и сульфатов из катионов увеличивалось содержание  $Na$  и  $Mg$ . Полученные р-ры аналогичны природным водам с повышенной минерализацией в процессе концентрирования (грунтовые воды Прикаспия). М. Я.

**71483. Гидрохимическая зональность артезианских бассейнов. Толстухин Н. И., Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1955 (1956), 32, № 2, 3—9.**

На основе всестороннего изучения гидрохимии артезианских бассейнов (АБ) предлагаются способы выделения гидрохим. зон (ГЗ), поясов и полей в пределах АБ. ГЗ делятся на: верхнюю (зона А, пресные, гидрокарбонатные воды, минерализация (М) 1—2 г/л); среднюю (зона Б, соленоватые воды, хлоридные и сульфатные, М 1—12 г/л) и нижнюю (зона В, соленые воды и рассолы, хлоридного типа, М 10—12 г/л и более). В свою очередь зоны А и Б делятся на две подзоны, а зона В — на три (по степени М и типу вод). Карты-схемы, показывающие границы и мощности каждой зоны, представляют большой практич. интерес. Иногда одни ГЗ сменяются другими в пределах одно-

го водоносного горизонта. По соотношению ГЗ Восточно-Европейского и Сибирских АБ можно выделить (схематически) три типа вертикального гидрохим. разреза АБ: 1) присутствие одной зоны пресных вод (окраины АБ); 2) под пресными водами залегают соленоватые (в более глубоких частях АБ); 3) наличие всех трех зон (центральные части АБ). В некоторых АБ могут быть и многозональные, многослойные гидрохим. подзоны, с чередованием водоносных горизонтов с разной М. Выделяются также два гидрохим. пояса (однозональный и двухзональный) и внутреннее гидрохим. поле. М. Г.

**71484. Химическая номенклатура минеральных источников. Фрезениус (Chemische Nomenklatur der Mineralquellen. Fresenius W.), Z. Dtsch. Geol. Ges., 1954 (1955), 106, № 1, 183 (нем.).**

В основе предложенной номенклатуры лежат хим. наименования отдельных ионов, содержание которых  $>20$  ммол %. Сначала катионы, потом анионы располагаются в порядке убывания конц-ии. В случае превышения одним элементом нормальных пределов вперед ставится соответствующее обозначение: «железосодержащий», «мышьяк-содержащий», «подсодержащий» и т. д. Источники Висбадена по новой номенклатуре названы « $Na-Cl$ -гермальные», а источник Елены в Бад-Вильдунген — « $Na-Mg-Ca-HCO_3-Cl$ -сислем». Г. В.

**71485. О происхождении Талгинских сероводородных вод. Яроцкий Л. А.** В сб.: Вопр. изучения курорт. ресурсов СССР. М., Медгиз, 1955, 112—132.

Талгинские хлоридно-натриево-кальциевые со значительным кол-вом  $SO_4$  гермальные  $H_2S$ -источники с суммой солей 5,5 г/л являются очагом разгрузки глубоких напорных вод артезианского склона северных предгорий Кавказа. Они расположены в зоне распространения третичных пород, на восточной периклинали купола Кукурт-Тау, в своде которого выведены на поверхность известняки верхнего мела. Графич. анализ данных по изменению хим. состава Талгинской минер. воды показывает, что она представляет смесь двух вод: слабо минерализованной сульфатно-кальциевой бессероводородной и более минерализованной хлоридно-натриевой крепкой сероводородной, а также что различие состава отдельных источников и изменчивость его во времени зависят от пропорции смешения двух составляющих вод. Стратиграфически эти воды приурочены к верхнемеловым известнякам, а также возможно к верхнеюрскому комплексу пород. Важную роль в их циркуляции играет крупный тектонич. разрыв. Основн. причиной изменчивости хим. состава — сдвига в соотношении составляющих вод являются длительные климатич. колебания. В. В.

**71486. Условия формирования термальных вод курорта Джала-Абад. Яроцкий Л. А.** В сб.: Вопр. изучения курорт. ресурсов СССР. М., Медгиз, 1955, 79—96.

Термальные источники курорта Джала-Абад находятся на западном склоне возвышенности Аюб-Тау на юго-западном отроге Ферганского хребта, в осевой части Джала-Абадской антиклинали и приурочены к породам продуктивной свиты юры. Генетически они представляют собой воды, поднимающиеся по тектонич. разрыву из палеозойского водоносного комплекса, образующего крупный артезианский бассейн. Повышенная по сравнению с другими термальными источниками Тянь-Шаня минерализация Джала-Абадских терм (1,3 г/л) и сложный  $SO_4-HCO_3-Cl-Ca-Na-Mg$  состав их обусловлены тем, что выводящий их тектонический разрыв проходит через нормальные осадочные породы. Другие минер. воды курорта состава  $SO_4-Cl-Na-Mg$  и  $Cl-Na$  являются соответственно водами краевых и глубоких частей артезианского бассейна, образованного в пределах Кок-Ичкенской синклинали породами непродуктивной свиты юры. В. В.

**71487. Физико-химические исследования источников в Баварских Альпах и в предгорьях Альп. Вильгельм**

(Physikalisch-chemische Untersuchungen an Quellen in den bayrischen Alpen und im Alpenvorland. Wilhelm Friedrich. Münchner geogr. Hefte, 1956, № 10, 97 S., ill.) (нем.)

В 17 источниках Верхней Баварии изучались головая и средняя т-ры, кислотность, свободный  $\text{CO}_2$ , величина pH, жесткость (карбонатная, некарбонатная, общая и кальциевая), расход хлорида и перманганата в связи с геолого-геоморфическим окружением. Установлено влияние почв и горных пород, климата, формы поверхности, растительности и технич. деятельности человека.

Р. Х.  
71488. Химическое изучение горячих источников Арима. V—VI Химический состав воды источника Тэммангу-но-ю. Икэда (有馬温泉の化学的研究. 第5~6報. 天満宮の湯の化学組成. その3~4. 池田長生), 日本化学雑誌, Нихон кагаку дзасси, 1955, 76, № 8, 839—844 (япон.)

Содержание хим. элементов в воде горячего источника сопоставлено с содержанием их в морской воде и магматич. породах. Усовершенствован метод определения Ti в воде источников. Содержание Ti 2,6 мг/л (позднее в источнике Исобэ автор обнаружил содержание Ti 12 мг/л), Ge 1—0,1  $\gamma/\text{л}$ , Be 10  $\gamma/\text{л}$ , Ga 10—1  $\gamma/\text{л}$ , As 10  $\gamma/\text{л}$  в виде  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Содержание Cu 134  $\gamma/\text{л}$ , Pb 392  $\gamma/\text{л}$ , Zn 192  $\gamma/\text{л}$  — гораздо больше, чем в морской воде (по 10  $\gamma/\text{л}$ ). Содержание Ag < 0,1  $\gamma/\text{л}$ . Содержание Ni 1  $\gamma/\text{л}$ , Co 1  $\gamma/\text{л}$ , Bi 1—0,1  $\gamma/\text{л}$ , Cd 1—0,1  $\gamma/\text{л}$ . Порядок этих элементов по содержанию  $\text{Ni} \approx \text{Co} > \text{Bi} \approx \text{Cd}$ , в магматич. породах —  $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Bi} \approx \text{Cd}$ , в морской воде Cd не обнаружен,  $\text{Ni} \approx \text{Bi} \approx \text{Co} > \text{Cd}$ . Содержание In 1—0,1  $\gamma/\text{л}$  (до сих пор не был обнаружен в горячих источниках Японии), Sn 0,5  $\gamma/\text{л}$ . Отношение между In и Sn гораздо выше, чем в земной коре. Sn меньше, чем в морской воде (3  $\gamma/\text{л}$ ), но In в последней не обнаружен. Содержание Sb 1—0,1  $\gamma/\text{л}$ . Часть IV см. РЖХим, 1956, 68179.

Л. Л.  
71489. Химическое изучение горячих источников Насу. VII—VIII. IX. Химический состав источника Мотою группы источников Юмото (5—6, 7). X. Суточные колебания химического состава источника Мотою группы источников Юмото. XI, XII, XIII, XIV. Об отложениях у источника Мотою группы источников Юмото (1, 2, 3, 4). XV. О новом природном соединении сернистого мышьяка. Икэда (那須温泉の化学的研究. 第7~9報. 湯本温泉元湯の化学組成について. その5~6. 第10報. 湯本温泉元湯の化学組成の日変化. 第11~14報. 湯本温泉元湯の温泉沈殿物について. (1, 2, 3, 4) 元湯の沈殿物の硫化ヒ素の組成. 池田長生), 日本化学雑誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 7, 711—716; № 8, 833—836; 836—839; № 10, 1071—1073; 1073—1076; 1076—1079; № 11, 1195—1201 (япон.)

VII. Проведено наблюдение суточных колебаний хим. состава воды горячего источника Мотою. Т-ра воды изменялась в течение суток в пределах 1,4°. Изменения кислотности, содержания ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  незначительны, но в общем параллельны изменениям т-ры. Повидимому, они имеют общее происхождение. Содержание  $\text{H}_2\text{S}$  и Fe резко и нерегулярно меняется:  $\text{H}_2\text{S}$  32,3—41,3 мг/л, Fe 4,0—15,1 мг/л.

VIII. Щел. элементы располагаются по содержанию в воде в том же порядке, что и в других источниках Японии:  $\text{Na} > \text{K} > \text{Li} > \text{Rb} > \text{Cs}$ . Содержание  $\text{NH}_4^+$  3,1 мг/л. Содержание Be, Ga, Ge и радиоактивных элементов незначительно. Применяв метод концентрирования In путем экстрагирования р-ром дитизона в  $\text{CCl}_4$ , автору впервые удалось обнаружить In в воде горячего источника Мотою (0,1  $\gamma/\text{л}$ ), а также и в других источниках, где он раньше не обнаруживался при определении обычными методами. Этот метод позволяет обнаруживать In в кол-ве 0,01  $\gamma/\text{л}$  воды. Являясь родствен-

ным меди элементом, In обнаруживается в значительном кол-ве в сероводородных источниках. По данному методу In не был обнаружен в морской воде.

IX. Впервые в Японии проведено колич. определение Sn в горячих источниках спектральным методом. Содержание Sn в источнике ~0,2  $\gamma/\text{л}$ , приблизительно столько же, сколько и In, в то время как в земной коре содержание Sn в 400 раз больше, чем In. Тем же методом определено содержание Sn в морской воде 2  $\gamma/\text{л}$  — больше, чем в источнике, в то время как содержание In в воде источника больше, чем в морской воде. Золото обнаружено только в осадке в сравнительно большом кол-ве (0,0001—0,001% осадка). Все остальные элементы, обнаруживаемые в осадке, найдены также и в воде источника. Суммированы данные подробного хим. анализа (определено 56 компонентов), осуществленного в предыдущих сообщениях, и проведено сравнение с источником Юноханадзава (Хаконэ), который также относится к числу кислых квасцовых источников на окраине равнины Канто. За некоторыми исключениями источники имеют сходный хим. состав. Содержание многих компонентов является промежуточным между их содержанием в морской воде и числом Кларка, но ближе к последнему. Содержание K и Sr значительно меньше, чем в морской воде и магматич. породах, а содержание В сравнительно велико.

X. В течение 50 дней наблюдались изменения хим. состава источника Мотою. Изменения эти связаны с выпадением дождей, после которых т-ра источника и содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и свободных к-т уменьшается, а содержание  $\text{H}_2\text{S}$  и ионов Fe увеличивается. Это объясняется тем, что во время сильных дождей к источнику на небольшую глубину примешиваются грунтовые воды, причем они являются не обычной водой, а разбавленной водой железистых сернокислых источников, содержащих  $\text{H}_2\text{S}$ .

XI. Источник Мотою относится к кислым сернокислым источникам (рН 1,5), т-ра 70°, вода содержит большое кол-во  $\text{H}_2\text{S}$ . Отложения у источника имеют ярко-желтый цвет. В отложениях содержится 64,4% свободной серы и много As (14,81%), образующего с серой неизвестное до сих пор хим. соединение. Остаток после прокалывания составил 7,74% исходного материала и состоит из  $\text{SiO}_2$  (89,57%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,30%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3,05%),  $\text{TiO}_2$  (1,27%).

XII. Для объяснения механизма образования отложений определено содержание ряда элементов в отложениях кислого горячего источника Мотою и проведено сравнение с их содержанием в воде источника. Cu, Pb, Zn в отложениях распределяются в ряду  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$  (Cu 0,0057%, Pb 0,0019%, Zn 0,00063%), а в воде наблюдается обратный порядок:  $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$ . Следовательно, Zn имеет тенденцию оставаться в воде, в то время как Cu сравнительно легко переходит в осадок. Содержание V в накипи 0,0010%, Cr 0,00032%, Mo 0,00029%. В воде содержание Cr в 5 раз больше Mo. Таким образом, Mo концентрируется в отложениях. Be, Ge, Ga в осадке распределяются следующим образом: Be (0,0001%) > Ga (0,0001—0,00001%) > Ge (0,00001—0,000001%), а в воде  $\text{Be} \approx \text{Ge} < \text{Ga}$ . Несмотря на то, что сернокислые соединения Ge осаждаются в кислой среде, его содержание в осадке неожиданно оказалось низким. Содержание Rb 0,0001%, Li и Cs спектрально не обнаружены. Содержание Sr и Ba в осадке довольно велико (0,00036%, 0,00065%), в то время как в воде они определяются с большим трудом. Это связано с тем, что в слабнокислой среде их сернокислые соединения плохо растворимы. Радиоактивность воды и отложений невелика (Ra 4,2·10<sup>-11</sup>%).

XIII. Содержание F определено по полюсе спектра CaF методом Фува (J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1951, 72, 985). Для кислых источников Японии характерно значительное содержание F в воде (Юмото — 355  $\gamma/\text{л}$ ) и небольшое содержание в отложениях источника (Юмо-



то  $<0,001\%$ ). Содержание В в отложениях  $0,01\%$ , в воде  $0,232 \text{ г/л}$  в виде  $\text{HBO}_2$  — значительно выше, чем в других кислых источниках Японии. Содержание Zr в отложениях ( $0,01—0,001\%$ ) значительно выше, чем в воде и близко к его кларку. Ag и особенно Au сильно концентрируются в отложениях ( $0,001—0,0001\%$ ), в то время как их содержание в воде  $1 \text{ мкг/л}$  и  $0,01 \text{ мкг/л}$ . До сих пор Ag и Au были обнаружены только в минер. источнике Гасейн (Dittler E., Abrahamik E., Zentr. Mineral. Geol. Abt. A., 1938, 201). Содержание Ni и Co, определенное спектрально, составляет  $0,0001—0,00001\%$ . Содержание Bi, Sb и Cd очень незначительно.

XIV. Содержание Sn и In ( $0,0005$  и  $0,0001\%$ ) значительно выше, чем в воде источника ( $0,2 \text{ мкг/л}$  и  $0,1 \text{ мкг/л}$ ). В то время как кларк Sn в 400 раз  $>$  чем у In, в осадке они содержатся в приблизительно одинаковом кол-ве. До сих пор Sn было только один раз обнаружено в отложениях горячих источников, а In обнаружен впервые. Суммированные данные предыдущих сообщений о содержании элементов в осадке горячего источника и проведено сравнение с содержанием их в воде источника. Элементы подразделены на «родственные» и «чуждые» источникам элементы. К первым относятся в основном родств. горным породам петрофильные элементы (Na, K, Zl, Cs, Ca, Mg, S сульфатов, Cl, F, B, P, Al, V, Mn), ко вторым — в основном родственные меди элементы (Ba, Sr, Ti, Mo, Be, Cu, Bi, Cd, Ag, Au, Sn, In, Zr, As, свободная сера, Si, Ge, Ga, Co, Ni, Pb, Ra). Промежуточное положение занимают Zn, Fe, Cr. Подобная классификация действительна и для других кислых источников Японии, содержащих  $\text{H}_2\text{S}$ .

XV. В отложениях горячего источника Мотою содержится большое кол-во As ( $14,81\%$ ). Автор установил, что содержащийся в отложениях сернистый мышьяк находится в виде нового, до сих пор неизвестного соединения  $\text{AsS}_2$ . Часть VI см. РЖХим, 1956, 9360.

Л. Л. 71490. О природе веществ, обуславливающих цветность воды Днепра. Кульский Л. А., Шевченко М. А., Чубук З. Ф., Гидрохим. материалы, 1955, 25, 59—68

Проведено изучение природы цветности днепровской воды в районе г. Киева с целью выяснить связь между составом органич. в-в, обуславливающих цветность, и поведением воды при ее обезбесивании. Дана характеристика воды для всех сезонов года по перманганатной и бихроматной окисляемости, биохим. потреблению кислорода и цветности (по кобальто-хромовой шкале). Установлено, что в течение года бихроматная окисляемость колебалась от  $20$  до  $99 \text{ мг/л O}_2$  и перманганатная — от  $10$  до  $28 \text{ мг/л O}_2$ , а общее содержание органич. в-в от  $20$  до  $80 \text{ мг/л}$ ; при этом ход кривых окисляемости и цветности практически одинаков. Основную массу органич. в-в представляют истинно и коллоидно растворенные окрашенные гуминовые в-ва. Проведено разделение гуминовых в-в на гуминовые и фульвокислоты по методу, принятому при анализе водорастворимых соединений почвенного гумуса. В полученных фракциях определены цветность, перманганатная и бихроматная окисляемость; параллельно пробу исходной воды обрабатывали сернистым газом, отстаивали, фильтровали. Установлено, что  $90\%$  гуминовых в-в днепровской воды составляет группа фульвокислот, как осаждаемых, так и не осаждаемых гидроокисью Al, и  $10\%$  приходится на гуминовые к-ты. Цветность днепровской воды обусловлена наличием осаждаемых  $\text{Al}(\text{OH})_3$  фульвокислот. Неосаждаемые фульвокислоты на цветность воды влияют мало, но ухудшают процесс обезбесивания в результате защитного действия ее на хлопья коагулянта. Улучшение процесса обезбесивания, в случае преобладания в водн. гумусе неосаждаемых фульвокислот, может быть достигнуто путем применения сильных окислителей (повышенных доз хлора, комбинированное хлорирование, озонирование).

А. Ф. 71491. Накопление речной воды над континентальным шельфом между мысом Код и Чезапикским заливом. Кетчум, Кин (The accumulation of river water over

the continental shelf between Cape Cod and Chesapeake Bay. Ketchum B. H., Keen D. J.), Papers in Marine Biol. and Oceanogr. Suppl. Vol. 3, Deep-Sea Research, London — New York, 1955, pp. 346—357 (англ.)

Соленость глубинных вод изучаемого района показывает сезонные изменения в конце речной воды. Накопление речной воды весной и зимой почти одинаково, а летом повышается на  $\sim 25\%$ . Коэфф. горизонтального перемешивания колеблется от  $0,58$  до  $4,96 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{сек}$ , он понижается с возрастанием глубины и расстояния от берега. О. Ш. 71492. Некоторые данные по гидрохимии Рыбинского водохранилища. Киреева А. С., Тр. Биол. сг. «Борок» АН СССР, 1955 (1956), вып. 2, 335—350

Приводятся данные по гидрохимии Рыбинского водохранилища в вегетационный период 1953 г. Центральный плес весной прогревается позднее, чем отроги, а осенью позже охлаждается. В нем, благодаря частому ветровому перемешиванию, наблюдается очень слабая, постоянно нарушаемая, стратификация. Все отроги приносят в Центральный плес уже обедненные биогенными элементами воды; кроме того, здесь интенсивно идет их потребление вследствие большого развития фитопланктона. Воды, подвергшиеся «самоочищению» в отрогах, приходят в центральную часть водохранилища с пониженными величинами окисляемости и цветности, с повышенной прозрачностью и с большим содержанием раств.  $\text{O}_2$ . Благодаря большому БПК все лето, несмотря на очень сильную аэрацию, вода недоиспещена кислородом. В течение всего лета биогенные элементы поддерживаются на довольно устойчивом уровне, что способствует сильному цветению.

В. К. 71493. Единицы измерения в океанографической химии. Пикотти (Unità di misura nella chimica talassografica. Picotti Mario), Arch. oceanogr. e limnol., 1955, 10, № 3, 201—215 (итал.; реф. англ.)

Дается обзор предложений, выдвинутых с целью унификации единиц измерения тех хим. соединений, которые определяются в океанографич. исследованиях; приводятся переводные таблицы для пересчета величин одной системы в величины другой, напр. системы вес/вес в единицы вес/объем или ат. в/объем. Исходя из предложенных и принятых единиц измерения, автор видоизменил таблицу, составленную им в 1941 г., и предложил вместо символа  $L_2^0$ , принятого для обозначения  $1 \text{ л}$  морской воды при  $20^\circ$ , пользоваться символом  $L_2, 20^\circ$ , где  $L_2$  означает соленость воды образца и выражается по системе вес/вес ( $^\circ/\text{оо}$ ). Н. Х. 71494. О солевом составе вод, формирующихся в морских осадках. Шишкина О. В., Докл. АН СССР, 1955, 105, № 6, 1289—1292

Иловые воды (ИВ) были отжаты под давл. до  $400 \text{ кг/см}^2$  из осадков, отобранных из 18 колонок длиной свыше  $5 \text{ м}$ , полученных в дальневосточных морях на экспедиционном судне «Витязь». Приведены данные анализа ИВ 2 колонок, наиболее характерных для осадков бедных и богатых органич. в-вом (ОВ). Установлена резкая разница в характере формирующихся в морских осадках вод. ИВ из тонких, богатых ОВ осадков претерпевают глубокую метаморфизацию, в результате которой образуются воды, отличные от морских и имеющие сходство с Cl-щелочными, бессульфатными водами нефтяных месторождений. В этих ИВ наблюдается повышение конц.  $\text{Br}^-$ , отношение  $\text{Cl}^-:\text{Br}^-$  понижается до  $249$ . Резко понижается с глубиной по колонке содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ , в частности с  $54,3 \text{ мг экв/кг}$  до  $2,9$  в результате их восстановления. Щел. резерв (ЩР) возрастает с глубиной, соответственно, понижению конц.  $\text{SO}_4^{2-}$  (с  $2,3 \text{ мг экв/кг}$  до  $42,8$ ). В ИВ, где возрастает ЩР и понижается конц.  $\text{SO}_4^{2-}$ , значительно понижается конц.  $\text{Ca}^{2+}$  (с  $21 \text{ мг экв/кг}$  до  $12,9$ ) в силу осаждения  $\text{CaCO}_3$ . Отмечается понижение конц.  $\text{Mg}^{2+}$  в результате сорбционных процессов и осаждения  $\text{MgCO}_3$  совместно с

CaCO<sub>3</sub>. В процессе распада алюмосиликатов ИВ обогащаются K<sup>+</sup> (и Na<sup>+</sup>). ИВ, содержащиеся в илах, бедных ОВ и тонкой фракцией, несмотря на происходящие в них с глубиной изменения отдельных элементов (повышение конц. K<sup>+</sup> на 30%, Na<sup>+</sup> на 3—4%, ШР в 2 раза, понижение конц. ии Mg<sup>2+</sup> на 15%), нового типа вод не представляют. О. Ш.

**71495. Изменение в содержании растворенного кислорода в море вблизи донных отложений. Бруардель, Фаж** (Variation, en mer, de la teneur en oxygene dissous au proche voisinage des sediments. Brouardel Jean, Fage Louis), Papers in Marine Biol. and Oceanogr. Deep-Sea Research, Suppl. vol. 3, London — New York, Pergamon Press, 1955, 40—44 (франц.; рез. англ.)

См. РЖХим, 1955, 11521.

**71496. Факторы, определяющие концентрацию тринадцати редких металлов в морской воде. Краускопф** (Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water. Krauskopf Konrad B.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 9, № 1—2, 1—32, A32—B32 (англ.)

Изучались факторы, управляющие распределением редких элементов (Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ag, Bi, Cr, Mo, W, Ni, Co, V) в морской воде. Установлено следующее. 1. Морская вода далека от насыщения этими элементами даже при максим. значениях pH и т-ры. 2. Осаждение элементов в виде сульфидов в воде, богатой H<sub>2</sub>S, не является главным контролирующим фактором, так как соотношение между конц-ией металлов и растворимостью их сульфидов не обнаружено. 3. Cu, Zn и Pb адсорбируются наиболее сильно: все адсорбенты, кроме планктона, в течение нескольких часов понижают кол-во этих металлов до величин, свойственных морской воде. 4. Для Co, Ni, Cr и W лучшим адсорбентом является двуокись марганца; для Hg и Ag — планктон, органич. в-ва и глина, для Mo — гидрат MnO<sub>2</sub>; для V — гидраты Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO<sub>2</sub>. 5. Наиболее сильными адсорбентами являются гидраты MnO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 6. Повидимому, эти выводы можно отнести и к остальным металлам центральной части периодической системы, имеющим полную или почти полную 18-электронную оболочку и не более 5 валентных электронов. Л. Ф.

**71497. Характеристики поверхностных вод по наблюдениям «корабля погоды» J. Монгомери** (Characteristics of surface water of Weather Ship J. Montgomery R. B.), Papers in Marine Biol. and Oceanogr. Suppl. vol. 3, Deep-Sea Research, London — New York, 1955, pp. 331—334 (англ.)

Наблюдения над т-рой и соленостью поверхностного слоя воды проводились 15 раз в месяц в течение 3 лет (1948—1950), в районе западной Ирландии. Результаты представлены на T—S-диаграмме, на основе которой построена 2-мерная поверхность повторяемости. О. Ш.

**71498. Подводные образования. Сурьодиното** (Karang dan soal-soal di sekitarnja. Soerjodinoto), Berita perikanan, 1954, 6, № 9, 136—140 (индонез.)

**71499. В ближних частях Северного моря. Химические наблюдения. Джонстон** (Near Northern Seas. Chemical observations. Johnston R.), Ann. biol., 1954, (1956), 11, 41—43 (англ.)

Приведены 4 картограммы наблюдений сезонных изменений содержания PO<sub>4</sub>/P и O<sub>2</sub> в морской воде. А. Г.

**71500. К вопросу о происхождении и будущем ионного состава воды Аральского моря. Алексин О. А., Моричева Н. П.** Гидрохим. материалы, 1955, 25, 3—15  
Составлен солевой баланс Аральского моря для настоящего и будущего времени. Приведена ф-ла расчета солености воды. Приведены расчеты показывают, что при частичном изъятии стока в Аральское море рек Аму-Дарьи и Сыр-Дарьи соленость воды моря будет возрастать тем больше, чем больше будет величина изъятия. При величине изъятия стока из Аму-Дарьи 12 и 19 км<sup>3</sup> соленость

достигнет через 50 лет 15,30‰ и 19,25‰, а через 100 лет — 16,30‰ и 21,60‰. При осуществлении изъятия из Аму-Дарьи воды в кол-ве 20 км<sup>3</sup> и Сыр-Дарьи 10 км<sup>3</sup> соленость моря через 50 лет достигнет 33,45‰ и через 100 лет — 42,80‰. А. Ф.

**71501. Определение биохимического потребления кислорода в воде Азовского моря. Малинина В. С.** Гидрохим. материалы, 1955, 25, 47—58

Проведены наблюдения за биохимич. потреблением кислорода (БПК) водой Азовского моря. Определение БПК проводили в нефилтрованной воде при т-ре в термостате 27°. Одновременно следили за началом нитрификации в пробах. Ни в одной пробе процесс нитрификации не был обнаружен. Установлено, что процесс БПК в воде Азовского моря идет с убывающей скоростью. Магматическое это представлено ур-нием 1-го порядка. Константа скорости БПК непостоянна: в первые дни инкубации она больше за счет интенсивного окисления органич. в-в отмершего планктона. Константы скорости БПК (после 4-дневной инкубации) при 20° колеблются от 0,06 до 0,125 и в среднем составляют ~0,09; эти величины близки к соответствующим значениям, полученным для вод Кольского залива, Баренцова и Черного морей, а также для разлагающегося планктона. Величины БПК<sub>5</sub> в Азовском море колеблются при 20° от 1,10 до 1,72 мг/л O<sub>2</sub> и щел. окисляемости от 4,2 до 6,0 и в среднем 5,3 мг/л O<sub>2</sub>. Все эти значения больше чем для Баренцова, Черного и Каспийского морей. Отношение БПК<sub>5</sub> к щел. окисляемости для вод Азовского моря, как и Кольского залива, имеет значение меньше 1, что указывает на преобладание стойких органич. в-в. Отношение щел. окисляемости к органич. C в среднем составляет 0,85, что значительно больше, чем в воде Черного моря. А. Ф.

**71502. К изучению физико-химических свойств воды дна болотистых мест вокруг островов в дельте Дуная. Попович, Драгашану** (Contribuțiuni la cunoașterea condițiilor fizico-chimice ale apelor și fundulul din bălțile insulei Letea (delta Dunării). Popovici Paraschiva, Drăgășanu, Stefan), Bul. Inst. cercetări piscic., 1953, 12, № 4, 13—29 (рум.)

**71503. Взаимодействие свободного сероводорода с окисным железом в лечебных грязях. Овсянников К. А.** В сб.: Вопр. изучения курорт. ресурсов СССР. М., Медгиз, 1955, 211—224

Изложена теория образования и форм существования H<sub>2</sub>S в грязях. Исследованы три объекта с различными условиями: 1) Сакское озеро с соленостью 18—20° Be; 2) грязь озера Карачи, 10—12° Be; 3) озеро Горькое, 2—3° Be. Проведены полные анализы и исследованы физ.-хим. свойства грязей. Из сопоставления результатов сделаны выводы о благоприятных условиях для наличия свободного H<sub>2</sub>S в зависимости от солености, щелочности, отношения Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup> и восстановительных условий. Благоприятными оказались условия сравнительно высокой влажности 45,5—84,8%, среднее значение окислительно-восстановительного потенциала 6,2—7,6 и повышенное отношение Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup> ~3,7—5,5. В. П.

**71504. Спектрофотометрические характеристики колориметрических реакций, применяемых при санитарном анализе питьевой воды. Федореева А. В.** Гидрохим. материалы, 1955, 25, 217—223

Исследована спектральная чувствительность наиболее важных колориметрич. р-ций, применяемых при фотоколориметрич. анализе воды. Работу проводили на спектрометрах Бекмана и Кеннига-Мартинса. Построены спектральные кривые для р-ций, связанных с определением в воде pH, NH<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>-, NO<sub>2</sub>-, Fe, Mn, J-, а также определяемых по методу фотоколориметрич. нодометрии свободного Cl<sub>2</sub> растворенного O<sub>2</sub>, окисляемости, сульфатов солей Ca и Mg. Даны таблицы значений длин волн максим. поглощения и оптимальных светофильтров. А. Ф.

71505. Разработка методического руководства по применению гидрогеологических критериев при поисках и разведке рудных месторождений (медь, свинец, цинк). Бродский А. А., Сб. науч.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 97—99

Сделаны предварительные выводы об условиях миграции Cu, Zn и Pb в образованиях ореолов повышенных содержаний этих и других (Mn, Sr, Ti, Ba, Ag, Mo, Ni, Cr, V) элементов в подземных водах вокруг рудных тел. Величина содержания рудообразующих элементов в водах зависит от содержания их в породах и от активности водообмена, увеличивается с понижением pH; миграция элементов задерживается с повышением минерализации и процессами десульфации. Наибольшей миграционной способностью обладает Zn, затем Cu, наименьшей — Pb, наибольшие по площади ореолы образуются в условиях замедленного водообмена, наименьшее — в условиях активного водообмена. Л. М.

71506. Выделение ионов фтора методом отгонки их в виде кремнефтористоводородной кислоты. Зенин А. А., Гидрохим. материалы, 1955, 25, 237—241

Фтор определяют методом Тананаева. Выделение ионов из анализируемого р-ра осуществляют методом отгонки с водяным паром в виде  $H_2SiF_6$ . Для получения  $H_2SiF_6$  в дистилляционную колбу добавляют кремнезем. Исследования показали, что наилучшими в-вами, не содержащими ионов фтора и не задерживающими их отгонку, являются кварцевый песок и осажденная кремнекислота. Установлено влияние объема дистилляционной колбы на скорость отгонки фтора и рекомендовано применение колб возможно меньшего объема (порядка 50 мл). Изучены условия отгонки малых кол-в ионов фтора из природных вод. Для определения выпаривают почти досуха 0,5 л исследуемой воды с добавлением 2 мл 0,1 н. NaCN. Для осаждения ионов Cl добавляют рассчитанное кол-во  $Ag_2SO_4$ . Вносят

в колбу 0,1 г кварцевого песка и 25 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1) и отгоняют  $H_2SiF_6$  с водяным паром. Кол-во дистиллята 100 мл. 20 мл дистиллята колориметрируют торийализариновым методом. А. Ф.

71507 К. Химия минералов. I. Суто (礦物化学 I 須藤俊男・共立出版・274頁・80圓・共立全書・Keritsu-shuppan, 1954, 274 стр., 380 иен (япон.)

71508 К. Геохимия. Мияке (地球化学・三宅泰雄). 朝倉書店, Асакура сётен, 1954, 386 стр., 780 иен (япон.)

71509 К. Новые методы минералогического исследования окисленных руд. Изд. 2-е. Юшко С. А., М., Госгеолтехиздат, 1955, 54 стр., илл., 3 р. 60 к.

71510 К. Материалы второго угольного геологического совещания, Ленинград, 1955 г. (Тр. лабор. геологии угля АН СССР, вып. 5). М.—Л., АН СССР, 1956, 260 стр., илл., 17 р. 65 к.

71511 Д. Метаморфизм горных пород и его отношение к колчеданному и полиметаллическому оруденениям в районах Южной Кузнецких и Карабаша на Среднем Урале. Ракчеев А. Д. Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., МГУ, М., 1956

71512 Д. Адсорбция многовалентных ионов как причина содообразования в природных водах. Перова Н. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Новочеркас. политех. ин-т, Новочеркасск, 1956

См. также: Изотопы 71086. Структура и состав минералов 70940, 70949, 70963, 70964, 70966—70971. Методы анализа минералов, почв, пород, природных вод 71375, 71938, 71953, 71967, 71983, 71986, 72569, 72572. Новый минерал 70962. Синтез минералов 71413, 71414. Др. вопр. 71352, 72372

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

71513. Основы и развитие теории строения органических соединений Бултерова. Фын Синь-дэ (布特列洛夫有機物構造理論の基礎及進展・馮新德), 科學通報, Кэсиз тунбао, 1953, № 1, 51—55 (кит.)

71514. Некоторые проблемы теории строения в органической химии. Чхе Юн Сик (유기화학에세구조 이론에관한몇가지문제・최윤식), 과학과기술 (과학전) Квахак ка кисуль (хвахак-пхен), 1956, №1, 35—44 (кор.) Обзор. Библ. 10 назв. М. В.

71515. Понятие таутомерии и его развитие. Тунт-ланн (Tautomeribegrepet og dets utvikling i nyere tid. Tuntland Øystein B.), Tidskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1956, 16, № 4, 70—74 (норв.)

71516. О строении органических соединений и связи их с реакционной способностью. Части 3 и 4. Хуан Мин-лун (當體構象與其化學反應的關係・(三,四)・黃鵬龍), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 11, 660—666; № 12, 724—727 (кит.)

Рассматривается связь конформации моно- и полициклич. производных циклогексана с их реакционной способностью. Часть 2 см. РЖХим, 1956, 32323. М. В.

71517. Двойственная реакционная способность и таутомерия. Несмеянов, Кабачник (二様反應性化學と互變異性・Nesmeyanov A. N., Kabachnik M. I. 化學の領域, Karaku-no реики, J. Japan. Chem., 1955, 9, № 9, 42—52; № 10, 23—33; № 11, 41—50 (япон.)

Перевод с русского. См. РЖХим, 1955, 54952.

71518. Таутомерия фенолов. Томсон (Phenol tautomerism. Thomson R. H.), Quart. Revs. London Chem. Soc., 1956, 10, № 1, 27—43 (англ.)

Подробный обзор. Библ. 83 назв. М. В.

71519. Триоксим флороглюцина. Фармер, Томсон (Phloroglucinol trioxime. Farmer V. C., Thomson R. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 3, 86 (англ.)

С целью доказательства существования таутомерии триоксима флороглюцина изучены его ИК-спектры в диоксане и УФ-спектры в спирте. Сопоставление этих спектров со спектрами флороглюцина (I), ацеоксима и фенилгидроксиламина показывает отсутствие таутомерии триоксима I, имеющего структуру производного кетоформы I. Сам I имеет строение триоксизола. Г. Б.

71520. Таутомерия оксипиридинов I. Структура 2,4-диоксипиридина. Хертог, Бурман (Tautomerism of hydroxypyridines I). The structure of 2,4-dihydroxypyridine. Hertog H. J. den, Buurman D. J.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 3, 257—264 (англ.)

В связи с предыдущими работами одного из авторов (см. РЖХим, 1953, 8470; 1954, 34142; 1955, 42852, 43012) исследованы УФ-спектры таутомерных в-в: 2,4-диоксипиридина (Ia) ⇌ 4-оксипиридина-2 (Ib); 2-окси-N-метилпиридина-4 (IIa) ⇌ 4-окси-N-метилпиридина-2 (IIb); 4-метокси-2-оксипиридина (IIIa) ⇌ 4-метоксипиридина-2 (IIIb) и 2-метокси-4-оксипиридина (IVa) ⇌ 2-метоксипиридина-4 (IVb) в 50%-ном спирте. Путем сопоставления спектров I, II, III и IV со спектрами нетаутомерных в-в: 4-метокси-N-метилпиридина-2 (V), 2-метокси-N-метилпиридина-4 (VI) и 2,4-диметоксипиридина (VII) установлено, что таутомерное равновесие сильно сминуто в сторону пиридонных



форм **16**, **116**, **116** и **IV6**. Полученное ранее метильное производное **I** (Maquenne L., Philippe L., Compt. rend., 1904, 183, 506; Spath E., Tschelnitz E., Monatsh., 1921, 42, 251) отвечает структуре **116**. Для получения **116** нагревают 1,62 **VII** 2 часа при 85—90° с 16 мл 30%-ного р-ра  $\text{HBr}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , выход 80—85%, т. пл. 165—166° (из лигр.); пикрат, т. пл. 184—185° (из сп.). Р-р 1 ммоль **116** в 5 мл абс. спирта добавляют по каплям в р-р 50 ммоль  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в 200 мл эфира. После стояния 24 часа отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают 5 мл воды и после отгонки с паром получают **VII**, выход 50%. Оставшийся р-р упаривают досуха и экстрагируют лигроном, выход **V** 30%, т. пл. 113—114° (из лигр.); пикрат, т. пл. 154—155° (из сп.); пикролонат, т. пл. 124—126° (из сп.). Из 1,5 г **V** при нагревании в запаянной трубке с конц.  $\text{HCl}$  получают **116**, выход 95—100%, т. пл. 169—170° (из толуола); пикрат, т. пл. 155—156° (из воды). При действии  $\text{CH}_2\text{N}_2$  на **116** получен **VI**, т. пл. 141—143° (из лигр.); пикрат, т. пл. 197,5—198° (из сп.). 0,25 г 4-амино-2-метокси-1-пиридина в 4 мл 25%-ной воды.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при диазотировании дают **IV6**, выход 90%, т. пл. 133,5—134° (из бзл.); пикрат, т. пл. 203—204° (из сп.). Приведены кривые УФ-спектров **I**—**VII**. Г. Б.

**71521. Об изомерии эфиров фенилизоксазолиндикарбонных кислот. Сообщение XI. Об окисях нитрилов. Кунианко, Грюнангер** (Sull'isomeria degli esteri fenilissosazolinidicarbonicci Nota XI sugli ossidi di nitrili. Quilico Adolfo, Grünanger Paolo, Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 9—10, 1250—1270 (итал.))

В продолжение предыдущей работы (Gazz. chim. ital., 1952, 82, 140), изучено поведение *цис*-(**I**) и *транс*-(**II**)-метилового эфира 3-фенил- $\Delta^2$ -изоксазолиндикарбонной-4,5 к-ты. **I** и **II** имеют практически идентичные УФ-спектры в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и циклогексане; однако ИК-спектры кристаллич. **I** и **II** р-ров **I** и **II** в  $\text{CS}_2$  различны в области ниже 7,5  $\mu$ . **I** легко превращается в **II** при нагревании в  $\text{CH}_3\text{OH}$  или другом полярном р-рителе, а также при хранении метанольного р-ра **I** в течение нескольких дней. При нагревании в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , циклогексане,  $\text{CHCl}_3$ , ацетоне или эфире, а также при нагревании (100—110° в присутствии следов иода **I** не превращается в **II**. При 100—110° в присутствии катализ. кол-в  $\text{CH}_3\text{ONa}$  **I** легко превращается в **II**. Медленное испарение метанольных 11%-ных р-ров **I** и **II** приводит к образованию смеси обоих диастереомеров в соотношении 85% **II** и 15% **I**. Такое же равновесие устанавливается при стоянии метанольных р-ров **I** и **II** (обнаружено изучением ИК-спектров). В отличие от  $\text{KOH}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , который вызывает омыление **I** и **II** в *цис*-3-фенил- $\Delta^2$ -изоксазолиндикарбонную-4,5 к-ту (**III**) (см. ссылку выше), омыление **I** и **II** 10%-ной воды щелочью (20°, 2 часа для **I**, 30 мин. для **II**) приводит к *транс*-3-фенил- $\Delta^2$ -изоксазолиндикарбонной-4,5 к-те (**IV**), т. пл. 139—140° (разл., из  $\text{H}_2\text{O}$ ), что подтверждено превращением **IV** в **II** (эфир.  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ). **III** превращается в **IV** при стоянии в 5%-ном р-ре  $\text{NaOH}$  в течение 24 час. При декарбоксилировании **IV** (нагревание при т. пл.) образуется 3-фенил- $\Delta^2$ -изоксазолиндикарбонная к-та. Приведены предполагаемые механизмы изомеризации и омыления **I** и **II**. К р-ру 3 г бензонитрила и 5 г хлорангидрида бензгидроксамовой к-ты в 40 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  (или 10 мл  $\text{CHCl}_3$ ) добавляют 3,5 г диметилового эфира маленовой к-ты, через 48 час. получают 3,2—3,4 г **I**,  $n_D^{20}$  1,33505 (4%-ный метанольный р-р). Аналогично **I** в эфир. р-ре из диметилового эфира фумаровой к-ты получают **II**,  $n_D^{20}$  1,33497 (4%-ный метанольный р-р). Л. Я.

**71522. Бензозолы. Сообщение 3. Таутомерия бензоксазолтиона. Циннер, Ниндорф** (Benzazole, III. Mitteilung: Zur Tautomerie des Benzoxazolthions. Zinner Helmut, Nienendorf Käthe, Chem. Ber., 1956, 89, № 4, 1012—1016 (нем.))

С целью определения таутомерных отношений бензоксазолтиона (**I**) исследованы р-ции его метилирования, ацилирования, бензоилирования и образования сульфанилпроизводных. Метилирование  $\text{ICH}_2\text{N}_2$  в эфирном р-ре

дает смесь *N*-метил- (**II**) и *S*-метилбензоксазолтиона (**III**) с выходом **II** и **III** 3,6 и 73% соответственно. **II**, т. пл. 132° (из водн. сп.); **III**, т. пл. 8°,  $n_D^{20}$  1,6128; **III**- $\text{H}_2\text{O}$ , т. пл. 30°. Выход **II** и **III** при метилировании **I** ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  в водн. р-ре зависит от рН р-ра. При рН 9—13 выход **III** достигает 70—73%, а **II** только 1,2—0,7%. В кислой среде выход **III** 25%; наряду с этим образуется бензоксазолон (выход 52%) и  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Таким образом, при метилировании **I** реагирует как в меркапто- ( $-\text{O}-\text{C}(\text{SH})=\text{N}-$ ), так и в тионной форме ( $-\text{O}-\text{C}(\text{S})=\text{N}-$ ), что позволяет предполагать наличие в р-ре таутомерного равновесия обеих форм. Ацетилирование и бензоилирование **I** дает только один продукт, по видимому *S*-производное. Выход ацетил-**I** при р-ции с  $\text{CH}_3\text{COCl}$  в р-ре пиридина 42%, с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  60%. Бензил-**I** был получен действием  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  (2,1 г) на **I** (1,5 г) в пиридине, выход 58%, т. пл. 117°. При попытке прямого синтеза сульфенилбензоксазолтионов из **I** и хлор ангидридов сульфокислот выделен только *бис*-(бензоксазол-2(1)-дисульфид. *N*-сульфенилпроизводные получены действием  $\text{CSCl}_2$  в диоксане на соответствующие сульфаминофенолы: *N*-бензолсульфенил-**I**, выход 45%, т. пл. 123°; *N*-*p*-толуолсульфенил-**I**, выход 56%, т. пл. 113,5°; *N*-(*p*-ацетиламинобензолсульфенил)-**I**, выход 26%, т. пл. 149° (разл.); *N*-метансульфенил-**I**, выход 44%, т. пл. 136°. 2-метансульфаминофенол получен из *o*-аминофенола (2,2 г) и  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  (2,5 г) в пиридине, выход 48%, т. пл. 113°. Сообщение **II** см. РЖХим, 1956, 32531. Г. Б.

**71523. Изомерия органических соединений жирного ряда. Евдокимов А. Г., Любимов Б. Г., Зап. Ленингр. заоч. индустр. ин-та, Л., ЛГУ, 1955, 137—141**

Приведены ф-лы для вывода числа изомеров монозамещ. производных предельных углеводородов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{R}$  при различных типах углеродных скелетов и различных положениях *R*. М. В.

**71524. К определению изомеров положения. I. Римшнейдер** (Zur Ermittlung von Stellungsisomeren I. Riemschneider Randolph, Z. Naturforsch., 1956, 11b, № 4, 228—233 (нем.))

Разработан метод определения всех теоретически возможных изомеров положения для данной суммарной ф-лы (под «суммарной ф-лой» понимается ф-ла, где атомы заместителей написаны отдельно от атомов основного в-ва: напр., тетраметилциклогексен —  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3)_4$ ). Приведены таблицы и необходимые схематич. изображения для ряда суммарных ф-л с одинаковыми и отчасти различными не зависящими друг от друга заместителями. Н. В.

**71525. О симметрических формулах для расчета числа изомеров и конфигурирования некоторых циклических соединений. Римшнейдер** (Über Symmetrieformeln zur Berechnung von Isomeren- und Konfigurationszahlen einiger cyclischer Verbindungen. Riemschneider R., Österr. Chem.-Ztg., 1956, 57, № 3—4, 38—48 (нем.))

Приведен способ вывода ф-л для алгебры расчета числа теоретически возможных изомеров положения и конфигурирования некоторых циклич. соединений с неплоскими молекулами. Метод подробно разобран на примере циклогексана (**I**) и тетралина (**II**). Приведены 54 ф-лы для **I**, тетрагидропирена, 1,4-дигидроа, 1,3-диоксана, 1,2-дисулана, триоксана, циклогексана, циклогексадиена-1,4, циклогексадиена-1,3, декалина, **II**, пергидроантрацена, пергидрофenantрена, аценафтена, 1,2,5,6-тетрагидродигидроциклопентадиена, 1,2-дигидродигидроциклопентадиена, 5,6-дигидродигидроциклопентадиена, дициклопентадиена, акрилина и барбитуровой к-ты. Для расчета числа конфигураций не плоских молекул выведено по несколько ф-л, исходя из различных вероятных форм молекулы (для **I**: упрощенная плоская форма, «кресло», «ванна»). К этому вопросу см. также РЖХим, 1955, 26062; РЖХимБх, 1956, 2251. Н. В.

**71526. Об обозначении констеллий и конфигуриций  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -трихлор- $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ -бис-(*x*-арил)-этанов и родственных соединений (аналогов ДДТ). Метод определения теоретически возможных конфигуриций аналогов ДДТ. Рим-**

шнейдер (Über die Bezeichnung von Konstellationen und Konfigurationen von  $\beta, \beta, \beta$ -Trichlor- $\alpha, \alpha$ -is-(x-aryl)-äthanen und verwandten Verbindungen (DDT-Analogen). Eine Methode zur Ermittlung der theoretisch möglichen Konfigurationen von DDT-Analogen. Riem Schneider (Randolph), Z. Naturforsch., 1956, 11b, № 18—43 (нем.).

Разработан метод определения и обозначения всех теоретически возможных конфигураций  $\beta, \beta, \beta$ -трихлор- $\alpha, \alpha$ -бис-(x-арил)-этанов и других соединений, родственных ДДТ. Под конфигурациями здесь автор подразумевает серии переводимых друг в друга констелляций (поворотных изомеров). Отбор теоретически возможных конфигураций производится с помощью молекулярных моделей Стиюарта — Брайггеба. Разработаны схемы, которые в большинстве случаев могут заменить фотографии молекулярных моделей, приводившихся раньше. Приведены теоретически возможные конфигурации  $\beta, \beta$ -дихлор- $\alpha, \alpha$ -бис-(x-фенил)-этилена,  $\beta, \beta, \beta$ -трихлор- $\alpha, \alpha$ -бис-(x-фенил)-этана и  $\beta$ -хлор- $\alpha, \alpha$ -бис-(x-фенил)-этилена [ $x = 2\text{-Cl}, 2\text{-CH}_3, 2\text{-CH}_3, (4\text{-Br}), 2\text{-CH}_3 (5\text{-Br}), 2\text{-OCH}_3, 2\text{-Br}$ ] для  $\beta, \beta$ -дихлор- $\alpha, \alpha$ -бис-(2-хлорфенил)-этана,  $\beta, \beta$ -дихлор- $\alpha, \alpha$ -бис-(2-метокси-3,5-дихлорфенил)-этилена и  $\beta, \beta, \beta$ -трихлор- $\alpha, \alpha$ -бис-(2-метокси-3,5-дихлорфенил)-этана. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 21171. Н. В.

71527. Основы конформационного анализа. Бартон, Куксон (The principles of conformational analysis. Barton D. H. R., Cookson R. C.), Quart. Revs London Chem. Soc., 1956, 10, № 1, 44—82 (англ.).

Подробный обзор. Библ. 159 назв.

М. В.

71528. Влияние пространственного напряжения на химические свойства. Браун (Chemical effects of steric strains. Brown Herbert C.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1248—1268 (англ.).

Подробное рассмотрение вопроса.

М. В.

71529. Конформация циклогексанов. Клайн (Conformational studies on cyclohexanones. Klyne W.), Experientia, 1956, 12, № 3, 119—124 (англ.). Исправления (Corrigendum), 1956, 12, № 7, 284.

На примере ряда терпенов, декалонов, 1,4-дикетодакалинов, стероидов, тритерпенов и др. рассмотрены вопросы взаимодействия в цикле карбонильного кислорода с соседними 2- и 3-алкильными заместителями и его связи с конформацией этих соединений.

М. В.

71530. Об окислении полихлорциклогексенов. Такеи, Накадзима, Томида (Über die Oxydation der Polychlorcyclohexene. Takei Sankichi, Nakajima Minoru, Tomida Ichiro), Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 263—270 (нем.).

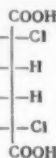
Повторено (РЖХим, 1955, 48854) окисление  $\alpha$ -3,4,5,6-тетрахлорциклогексена-1 (констелляция  $\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}$ ) (I) и  $\gamma$ -1,3,4,5,6-пентахлорциклогексена-1 ( $\overline{\text{Cl}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}$ ) (II) с помощью  $\text{KMnO}_4$  (в 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 40 мин. 15—20°.

30 мин. 80°) и подтверждено, что в обоих случаях образуется один и тот же стереоизомер тетрахлорадипиновой к-ты (III), т. п. 269° (разл.; из воды); диметилловый эфир (р-цией с  $\text{CH}_3\text{N}_2$ ), т. п. 187—187,5° (из сл.). Авторы считают, что II идентична к-те, полученной ранее (РЖХим, 1956, 748) хлорированием адипиновой к-ты.

Показано, что 8-1,3,4,5,6-пентахлорциклогексен ( $\overline{\text{Cl}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}$ ) (III) не окисляется  $\text{KMnO}_4$ . III окислен с помощью  $\text{CrO}_3$  (в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , кипячение 3 часа) до  $\alpha, \alpha$ -дихлормуконовой к-ты (IV), т. п. 282—285° (разл.; из воды); диметилловый эфир, т. п. 154—155°. IV получена также дегидрохлорированием (15%-ный спирт. р-р KOH, кипячение 2 часа или  $\text{CrO}_3$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , кипячение 3 часа) II с выходом 94 и 35% соответственно. Авторы считают, что IV имеет *транс-транс*-конфигурацию, так как отщепление HCl идет с вальденским обращением. При нагревании в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  II не отщепляет HCl. Найдено, что при окислении I с помощью  $\text{CrO}_3$  (в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , кипячение 1 час) образуются IV и

2,3,4,5,6-пентахлорциклогексенол-1 (V), т. п. 122,5—123,5° (из бзл.-гексана). В более мягких условиях (70°, 12 час.) образуются окис 3,4,5,6-тетрахлорциклогексена-1 (VI), т. п. 89,5—90° (из гексана), и II. Очевидно, в жестких условиях HCl, выделяющаяся при дегидрохлорировании II превращает VI в V. Возможность такого превращения подтверждена спец. опытом. Действием 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (85°, 3 часа) VI превращен в 3,4,5,6-тетрахлорциклогександиол-1,2 (VII), т. п. 137,5—138° (из ксилола).

Под действием  $\text{KMnO}_4$  в 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (90°, 3 часа), кроме VII, образуется II. Авторы приписывают VI констелляцию  $\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}$  с *цис*-окисным кольцом. При этом теоретически возможны две формы. Так как расщепление окиси обычно сопровождается вальденским обращением (Swern D., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1235), то VII приписана констелляция  $\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}$  (э относится к OH-группе), а V —  $\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}$  или  $\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}\overline{\text{H}}$ . Приведены ИК-спектры ( $\mu$ ): VI 7,96, 8,00 (окисный цикл, нет линий OH), 10,60, 10,82, 11,00 (вероятно линии циклогексанового кольца, находящегося под воздействием окисного цикла); V 2,90, 3,02 (OH-группа); VII, 2,83, 2,94, 3,03 (OH-группы, 2,83 относится к свободной OH-группе, остальные частоты к ассоциированным), 7,60, 9,07 (вторичные линии OH-групп), 10,56 (циклогексановое кольцо). Приведены УФ-спектры IV.



71531. Обозначение асимметрической конфигурации в органической химии. Кан, Инголд, Прелог (The specification of asymmetric configuration in organic chemistry. Cahn R. S., Ingold C. K., Prelog V.), Experientia, 1956, 12, № 3, 81—94 (англ.; рез. нем.).

Авторы частично изменяют и расширяют свое прежнее (J. Chem. Soc., 1951, 612) предложение об обозначении асимметричной конфигурации органич. соединений. Для обозначения конфигурации предлагается пользоваться символами R и S в зависимости от пространственного расположения заместителей вокруг асимметрич. центра. В качестве классификационного признака используются вычисляемые по особым правилам суммы атомных номеров групп, что дает системе независимость от применяемой номенклатуры. Дополнительные правила позволяют распространить способ на все известные типы оптич. изомеров органич. соединений.

В. П.

71532. Об определении конфигурации молекула. Клабуновский Е. М., Природа, 1956, № 4, 81—84.

Рассматривается возможность определения абс. конфигурации молекул на основании р-ции асимметрич. синтеза на оптически активном кварце.

М. В.

71533. Об оптической активности. Пауэлл (Thoughts on optical activity. Powell H. M.), Endeavour, 1956, 15, № 57, 20—24, 56 (англ.).

Рассматриваются вопросы оптич. активности «клатратных» органич. соединений. Библ. 19 назв.

М. В.

71534. Разделение на оптические антиподы и установление конфигурации 3-тиенилantarной кислоты. Гроновиц, Ларссон (Resolution and configuration of 3-thenylsuccinic acid. Gronowitz Salo, Larsson Sven), Arkiv. kemi, 1956, 8, № 6, 567—577 (англ.).

3-тиенилantarная к-та (II) разделена на оптич. антиподы с помощью стрихнина (I) и (+)- $\alpha$ -фенилэтиламина [(+)-III]. Рентгенографически и отчасти с помощью диаграмм точек плавления смесей показано, что взятые попарно в эквимолекулярных кол-вах (+)-I и (—)-2-тиенилantarная к-та [(—)-IV], (+)-I и (—)-бензилянтарная к-та [(—)-V] и (+)-IV и (—)-V образуют квазирацематы (распределение линий на рентгенограмме (P) похоже на P истинного рацемата). P смесей (+)-IV и (+)-I, (+)-I и (+)-V, (+)-IV и (+)-V аналогичны P компонентов. P квазирацематов (+)-I с (—)-V и (+)-IV с (—)-V больше

похожи на *Р*-*рац*-V, чем *рац*-I или *рац*-IV, что объясняется большим объемом  $C_6H_5$ -группы по сравнению с  $C_6H_5$ -группой. Показано, что оптич. активность I в различных растворителях изменяется аналогично оптич. активности V. Из результатов, полученных с помощью метода квазирацематов, сделан вывод, что I, IV и V с одинаковым знаком вращения имеют и одинаковую конфигурацию. Авторы связывают I с рядом глициринового альдегида, так как для IV эта связь доказана ранее (РЖХим, 1955, 11535). Обсуждена применимость рентгенографического метода для открытия квазирацематов и показаны границы его применения. 0,115 моля I и 0,230 моля II растворяют в 3300 мл 33%-ного спирта и получают соли (+)-I + (+)-II и (-)-I + (-)-II кристаллизуют из разб. спирта и из 17,2 г соли, действуя 2 н. NaOH выделяют, после удаления II и подкисления, 3 г (+)-I, т. пл. 159° (из воды),  $[\alpha]_D^{20} + 20^\circ$  (в ацетоне). Из 39 г (-)-I + II выделяют 8,76 г (-)-I, которую обрабатывают 9,2 г (+)-III в 450 мл этилацетата. (-)-I + (+)-III кристаллизуют из этилацетата и из 11,6 г соли получают после разложения 2 н.  $H_2SO_4$  4,8 г (-)-I, т. пл. 159°,  $[\alpha]_D^{20} - 20^\circ$  (в ацетоне). Н. В.

**71535. Частичный асимметрический синтез производных эфедрина и влияние заместителей в боковой цепи и в ядре. Сообщение I. О пространственном строении эритро- и тетро-изомеров эфедрина.** Мюллер (Partielle asymmetrische Synthesen von Ephedrinkörpern unter dem Einfluß von Seitenketten- und Kernsubstituenten. I. Mitteilung. Zum räumlichen Aufbau der *erythro*- und *threo*-Isomeren des Ephedrins. Müller Horst K.), Liebigs Ann. Chem., 1956, 598, № 1, 70—84 (нем.).

Исследовано восстановление  $\alpha$ -аминопропиофенонов (АПФ) с различными заместителями у N-атома и зависимость между этими заместителями и констелляциями получаемых продуктов. Так, найдено, что 1) АПФ·HCl (I·HCl) при восстановлении по Меервейну-Пондорфу (М-П) образует хлоргидрат *d,l*-норэфедрина (II·HCl) и при каталитич. восстановлении (KB) тоже II·HCl; 2) N-ацетил-АПФ (III) по М-П N-ацетил-*d,l*-норэфедрин (IV), при KB IV; 3) N-бензоил-АПФ (V) по М-П N-бензоил-*d,l*-норэфедрин (VI); при KB VI; 4)  $\alpha$ -фталимидо-пропиофенон (VII) по М-П N-фталид-*d,l*-норэфедрин (VIII), при KB VIII; 5) N-бензоил-N-метил АПФ (IX) по М-П N-бензоил-*d,l*-псевдонорэфедрин (псевдо-X), при KB псевдо-X; 6) N-бензоил-N-бензил-АПФ (XI) по М-П N-бензоил-N-бензил-*d,l*-псевдонорэфедрин (псевдо-XII), при KB псевдо-XII; 7) N-дибензил-АПФ·HCl (XIII·HCl), по М-П хлоргидрат N-дибензил-*d,l*-псевдонорэфедрина (псевдо-XIV·HCl), при KB 50% хлоргидрата N-бензил-*d,l*-норэфедрина (XV·HCl) и 50% псевдо-XV·HCl. Эритро-констелляция II·HCl, IV и VI доказаны сравнением с заводскими образцами. Эритро-констелляция VIII установлена гидролизом его (лед.  $CH_3COOH$  и  $HBr$ ,  $d$  1,38, 12 час., 90—110°) до II·HCl. Псевдо-X щел. омылением переведен в псевдо-эфедрин (псевдо-XVI) и следовательно имеет *трео*-констелляцию. Трео-констелляция псевдо-XII доказана сравнением с заводским эритро-стереоизомером. Псевдо-XIV·HCl был каталитически дебензилирован в псевдо-XV·HCl, идентичный с описанным *трео*-стереоизомером. Этим показано также, что XV·HCl относится к эритро-ряду. В опыте № 7 KB CO-группы сопровождается частичным дебензилированием. Автор считает, что та часть исходного в-ва, которая дебензилируется до восстановления CO-группы, дает эритро-соединение, а та, где восстановление CO-группы идет в первую очередь, дает *трео*-соединение (псевдо-XIV·HCl), которое дальше дебензилируется (в псевдо-XV·HCl). Вопрос о зависимости констелляции получаемых продуктов от заместителей у  $NH_2$ -группы в исходном АПФ рассмотрен автором на вышеприведенном материале и на материале предыдущей работы (РЖХим, 1955, 45767). Изучение молекулярных моделей XI, псевдо-XII, XIII и псевдо-XIV показало, что в *трео*-изомерах OH- и

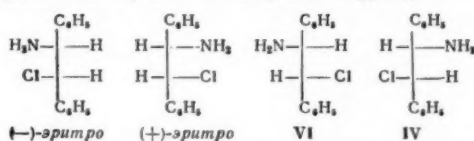
RR'N-группы и  $C_6H_5$ - и  $CH_3$ -группы расположены в *транс*-положении (наиболее удалены) друг относительно друга, а в эритро-изомерах — в *цис*-положении (максимально сближены) (сравни: Bretschneider H., Biemann K., Monatsh. Chem., 1950, 81, 44). Высказано предположение, что эритро-изомеры стабилизированы водородной связью (BC) за счет H-атома OH-группы и N-атома  $NH_2$ -группы. Это предположение подтверждается тем, что II·HCl (эритро) не реагирует с  $SOCl_2$ , а псевдо-II·HCl (трео) реагирует уже на холоду; тем, что pH для II·HCl (4,25) ниже, чем для псевдо-II·HCl (4,95), т. е. основность  $NH_2$ -группы у эритро-изомера понижена; ИК-спектрами II и псевдо-II (приведены кривые; у эритро-изомера OH- и  $NH_2$ -линии сдвинуты в сторону более длинных волн). Автор указывает, что склонность к образованию BC, а следовательно эритро-изомера при восстановлении зависит от влияния заместителей на электронную плотность у N-атома. Так, показано, что RCO-группы у N-атома, а также симметричное замещение двумя  $CH_3$ -группами, не препятствует образованию эритро-изомеров. Введение одной  $CH_3$ -группы приводит к частичному образованию *трео*-XVI (5%). Понижение способности к образованию BC у эритро-XVI подтверждается ИК-спектрами (приведены кривые для обоих стереоизомерных оснований и их хлоргидратов) и тем, что оба стереоизомера реагируют с  $SOCl_2$ . Несимметричное замещение объемистыми группами ( $C_6H_5CO$  и  $C_6H_5CH_2$ ) приводит к образованию только *трео*-изомеров вследствие отсутствия BC и пространственных препятствий. Из 2 г I·HCl и 3 г (*изо*- $C_6H_5O$ )<sub>3</sub>Al (XVII) в 30 мл *изо*- $C_6H_5OH$  (17 час., кипячение, ток  $N_2$ ) получают II·HCl, выход 45%, т. пл. 190—191° (из сп.эф.). Из 2 г III и 3 г XVII в 30 мл *изо*- $C_6H_5OH$  получают IV, выход 75%, т. пл. 134—135°. Гидрированием 1,2 г III в 15 мл  $CH_3OH$  (0,1 г  $PtO_2$ , 2 часа, ~140 мл  $H_2$ ) получают 95% IV. Из 5 г I·HCl в 35 мл воды и 5,5 г ( $C_6H_5CO$ )<sub>2</sub>O в 40 мл  $C_6H_6$  и избытка  $NaHCO_3$  получают V, выход 60%, т. пл. 101—102° (из бзл-бзн.). Из 2 г V и 1 г XVII синтезируют VI, выход 85%, т. пл. 141—142° (из сп.). Гидрированием получают 67% VI. Теми же методами получают из VII — 78 и 43% VIII, т. пл. 134—135°; из IX — 75 и 69% псевдо-X, т. пл. 114—115° (из ацетона-птр. эф.); из XI — 78 и 78% псевдо-XII, т. пл. 146—147° (из сп.-птр. эф.). Из 18,5 г XIII·HCl и 8 г XVII в 200 мл *изо*- $C_6H_5OH$  синтезируют псевдо-XIV·HCl, выход 85%, т. пл. 185° (из сп.-эф.). Гидрированием 1,85 г XIII·HCl в 30 мл  $C_6H_5OH$  (0,1 г  $PtO_2$ , 100 мл  $H_2$ ) получают 27% XV·HCl, т. пл. 189—191° и 30% псевдо-XV·HCl, т. пл. 176—177°. Гидрированием 3,67 г псевдо-XIV·HCl в 30 мл  $CH_3OH$  (0,3 г  $PtO_2$ , ~210 мл  $H_2$ ) получают псевдо-XV·HCl, выход 85%. К 19,7 г хлоргидрата N-метил-АПФ в 150 мл воды и 15 мл  $C_6H_5COCl$  прибавляют водн. р-р NaOH (~25%-ный) и получают IX, выход 80%, т. пл. 65—66° (из сп. при добавлении воды). К 7,15 г хлоргидрата N-бензил-АПФ в 150 мл воды прибавляют 7,5 г  $C_6H_5COCl$  и 20 мл 25%-ного р-ра NaOH, причем получают XI, выход 81%, т. пл. 97—98° (из сп.). XII синтезируют из XV·HCl и ( $C_6H_5CO$ )<sub>2</sub>O или  $C_6H_5COCl$ , выходы соответственно 14,5 и 65%, т. пл. 166—167° (из сп.-птр. эф.). Хлоргидрат дибензиламина (XVIII·HCl) получают гидрированием смеси 94 г  $C_6H_5CHO$  и 107 г  $C_6H_5CH_2NH_2$  в 400 мл, *n*- $C_3H_7OH$  в присутствии 15 г скелетного Ni (60—70°, 18,6 л  $H_2$ ), выход 78%, т. пл. 255°. Из 38,55 г XVIII и 20,08 г  $\alpha$ -бромпропиофенона в 80 мл  $CH_2Cl_2$  (3 недели, 15—20°) получают XIII·HCl, выход 84%, т. пл. 200—201° (из  $CH_3OH$ ). Н. В.

**71536. О конфигурации оптически активных  $\alpha$ , $\beta$ -дифенил- $\beta$ -хлорэтиламинов и  $\alpha$ , $\beta$ -дифенилэтиламинов. Пратези, Ла-Манна, Фонтанелла** (Sulla configurazione delle  $\alpha,\beta$ -difenil- $\beta$ -cloroetilamine e delle  $\alpha,\beta$ -difeniletilamine otticamente attive. Pratesi P.



La Manna A., Fontanella L., Farmaco. Ed. scient., 1955, 10, № 673—686 (итал.; рез. англ.)

В связи с выяснением связи между пространственной конфигурацией и биологич. активностью в-в с анале- гич. и спазмолитич. свойствами изучалась конфигу- рация (—) (I) и (+)- $\alpha,\beta$ -дифенилэтиламина (II). В соот- ветствии с прежними работами (Weissberger A., Bach H., Ber., 1931, 64, 1095; 1932, 65, 631) при действии  $\text{PCl}_5$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\sim 20^\circ$ ) на хлоргидрат L-(+)-*трео*- $\alpha,\beta$ -дифенил- $\beta$ -оксиэтиламина (III) образуется (+)-*изо*- $\alpha,\beta$ -дифенил- $\beta$ -хлорэтиламин (IV), который выделен разложением  $\alpha$ -бром-(+)-камфорсульфоната IV аммиаком, выход 60%, т. пл.  $72-73^\circ$  (из петр. эф.),  $[\alpha]^{20}_D + 29,1^\circ$  (с 3,23; абс. сп.). Аналогично из хлоргидрата D-(—)-*трео*- $\alpha,\beta$ -дифе- нил- $\beta$ -оксиэтиламина (V) получен в виде хлоргидрата (—)-*изо*- $\alpha,\beta$ -дифенил- $\beta$ -хлорэтиламин (VI); одновременно с выходом 13% образуется (—)- $\alpha,\beta$ -дифенил- $\beta$ -хлорэтил- амин (VII), т. пл.  $118-121^\circ$  (из лигр.); хлоргидрат,  $[\alpha]^{20}_D - 101,7^\circ$  (с 1,5; сп.). VI, т. пл.  $71-73^\circ$ ,  $[\alpha]^{18}_D - 27,2^\circ$  (с 3,16; сп.), образуется также при нагревании V с  $\text{SOCl}_2$  (40°, 2 часа). V не реагирует с  $\text{PCl}_5$ . Таким образом, при действии  $\text{PCl}_5$  на III и V происходит пря- мая замена OH на Cl без вальденовского обращения или только с вальденовским обращением у  $\beta$ -атома, что подтверждается образованием хлоргидрата II, выход 90%, т. пл.  $254-256^\circ$  (из сп.-эф.),  $[\alpha]^{20}_D + 72^\circ$  (с 0,7; вода), II, т. кип.  $138-139^\circ/1$  мм,  $d$  1,039,  $[\alpha]^{18}_D + 12,2^\circ$  (без р-рителя), или хлоргидрата I, т. пл.  $253-255^\circ$ ,  $[\alpha]^{18}_D - 70,9^\circ$  (с 0,8; вода), I, т. кип.  $138-139^\circ/1,2$  мм,  $d$  1,039,  $[\alpha]^{18}_D - 12,1^\circ$  (без р-рителя), при каталитич. гидрировании IV или VII (абс. сп., 5%-ный  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , дав. 4 кг/см<sup>2</sup>). При действии  $\text{PCl}_5$  ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $30^\circ$ , 1 час или  $\text{CHCl}_3$ ,  $\sim 20^\circ$ ) на хлоргидрат D-(—)-*эритро*- $\alpha,\beta$ -дифенил- $\beta$ -оксиэтиламина (VIII) образуется VI с вы- ходом 47,5%. VIII не реагирует с  $\text{PCl}_5$  и  $\text{SOCl}_2$ . Обра- зование VI из VIII объяснено изменением *эритро*-кон- фигурации VIII в *трео*- под действием  $\text{PCl}_5$  с обра- щением конфигурации у  $\alpha$ -атома C и сохранением у  $\beta$ -ато- ма C. На основании полученных результатов для II при- нята L-конфигурация, а для I р-конфигурация. Четверем известным оптически активным формам  $\alpha,\beta$ -дифенил- $\beta$ -хлорэтиламина приписаны следующие структуры:



Попытки приготовить  $\alpha,\beta$ -дифенилэтиламин восстановле- нием посредством  $\text{LiAlH}_4$  O,N-дитозил-D,L-*эритро*- $\alpha,\beta$ - дифенил- $\beta$ -оксиэтиламина (IX) или действием магнийбром- фенила на  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -хлорэтиламин оказались безуспеш- ными. К суспензии 1 моля D,L-*эритро*- $\alpha,\beta$ -дифенилокси- этиламина (X) в безводн. пиридине при  $20^\circ$  прибавляют по каплям 1,3 моля  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  в пиридине, через 2 часа ( $\sim 20^\circ$ ) нагревают 30 мин. на водяной бане, уда- ляют р-ритель в вакууме, разбавляют водой, получают N-тозил-D,L-*эритро*- $\alpha,\beta$ -дифенил- $\beta$ -оксиэтиламин, выход 85%, т. пл.  $202-203^\circ$  (из бзл.); с возгонкой; аналогично из X и 2,6 моля  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  получают IX, выход 70%, т. пл.  $158-161^\circ$ . Л. Я.

71537. Оптическая устойчивость 1,2,3,4-тетрагидро-2- нафтиламина. Дейвис, Эдуин, Кенъон (The optical stability of 1:2:3:4-tetrahydro-2-naphthylamine. Davies Alwyn G., Edwin E. E., Kenyon J.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 250—254 (англ.)

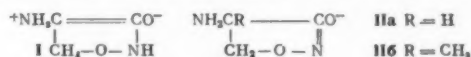
Повторена работа Поп и Харвей (Pope, Harvey J. Chem. Soc., 1901, 79, 74) и показано, что вопреки данным этих авторов 1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтиламин (I) оптически

устойчив и не рацемизируется при выделении из солей и при получении производных. I разделен на оптич. анти поды в виде кислых солей с винной к-той. (II). Из (+)-I + (+)-II получен (+)-I,  $\alpha_D + 95,83^\circ$  (без р-рителя); вычислено для (+)-I из значения для (+)-I-HCl,  $\alpha_D + 102^\circ$ . Получен оптически чистый (+)-I-HCl,  $[\alpha]^{17}_D + 71,9^\circ$  (в  $\text{H}_2\text{O}$ ). Показано, что оптич. активность (OA) (+)-I не изменяется при длительном действии р-ров  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ,  $\text{NaOH}$  или  $\text{HCl}$ , а также при многократном растворении (+)-I в к-те и подщелачивании кислого р-ра. Получена соль (+)-I с бромкамфорсульфоновой к-той [(+)-III]: (+)-I + (+)-III,  $[\alpha]^{17}_D + 101^\circ$  и  $+ 102^\circ$  (в сп.) или  $[\alpha]^{17}_D + 86^\circ$  и  $+ 87^\circ$  (в  $\text{H}_2\text{O}$ ); вычислено, используя аддитивность молярного вращения аниона и катиона;  $[\alpha]^{17}_D + 89^\circ$  (в  $\text{H}_2\text{O}$ ). Синтезирована соль (+)-I с (+)-камфорсульфоновой к-той [(+)-IV]: (+)-I + (+)-IV,  $[\alpha]^{17}_D + 46,3^\circ$  (в  $\text{H}_2\text{O}$ ). Показано, что следующие циклы превращений  $\text{I} \rightarrow \text{I-HCl} \rightarrow \text{I-III} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{I-IV} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{I-IV} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{I-IV}$  идут без изменения OA. Авторы делают вывод, что Чоп и Харвей имели оптически чистые I-HCl и I-IV, но I-III, на которой было построено доказательство оптич. неустойчивости I, была разделена на оптич. антиподы  $\sim 1,3$ . Из 80 г (+)-I в 125 мл ацетона и 80 г (+)-II в 125 мл  $\text{H}_2\text{O}$  получают (12 час.) после 9 перекристаллизаций из воды (+)-I + (+)-II, т. пл.  $217^\circ$ ,  $[\alpha]^{18}_D + 86^\circ$  (I во всех случаях 1; с 0,4360;  $\text{H}_2\text{O}$ ), и из маточного р-ра (—)-I + (+)-II  $[\alpha]^{20}_D - 12^\circ$  (с 2,632;  $\text{H}_2\text{O}$ ). Из 5 г (+)-I + (+)-II аспри- хиванием с 10 мл 50%-ного водн. р-ра KOH получают (+)-I, выход 2,2 г, т. кип.  $115^\circ/\sim 12$  мм,  $\alpha^{20}_D + 96,0^\circ$  (без р-рителя),  $\alpha^{19}_{5483} 115,4^\circ$ ,  $\alpha^{19}_{5393} + 95,83^\circ$ ,  $\alpha^{19}_{5533} + 75,88^\circ$  (без р-рителя). Из 5 г (+)-I + (+)-II нагреванием (20 мин.,  $\sim 100^\circ$ ) с р-ром 5 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 100 мл воды получают (—)-I,  $\alpha^{21}_D - 33,73^\circ$  (без р-рителя). Действием р-ра  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 4 г Na в 40 мл спирта) получают (—)-I с  $\alpha^{24}_D - 35,2^\circ$  (без р-рителя). Из (+)-I,  $\alpha_D + 81,2^\circ$  (без р-рителя), получают N-(1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтил)- дитиокарбамат, т. пл.  $142^\circ$ ,  $[\alpha]^{22}_D + 62^\circ$  (с 0,466; сп.), и N-(1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтил)-тиомочевину, т. пл.  $195^\circ$ ,  $[\alpha]^{22}_D + 84^\circ$  (с 0,577; сп.). Из (+)-I,  $\alpha^{18}_D + 81,2^\circ$  (без р-рителя), и твердой  $\text{CO}_2$  получают карбонат амина,  $[\alpha]^{21}_D + 92^\circ$  (с 0,457; сп.),  $+ 78^\circ$  (с 0,922;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $\alpha^{20}_D + 80,42^\circ$  (с 0,844 в (+)-I с  $\alpha^{18}_D + 81,2^\circ$ ). Из 0,2894 г (+)-I,  $\alpha^{19}_D + 95,83^\circ$  (без р-рителя), растворением в 8,52 мл 0,231 н. HCl получают (+)-I-HCl,  $[\alpha]^{17}_D + 72^\circ$  (с 1,293;  $\text{H}_2\text{O}$ ). Прибавлением насыщ. водн. р-ра 0,35 г (+)-III к р-ру 0,2 г (+)-I-HCl в 10 мл воды синтези- руют (+)-I + (+)-III,  $[\alpha]^{14}_D + 86^\circ$  (с 0,835;  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $[\alpha]^{17}_D + 101^\circ$  (с 1,071; сп.). Из (+)-I + (+)-II получают (+)-I + (+)-III, т. пл.  $188,5-190^\circ$ ,  $[\alpha]^{20}_D + 87^\circ$  (с 0,3676;  $\text{H}_2\text{O}$ ). Из (+)-I синтезируют (+)-I + (+)-III,  $[\alpha]^{17}_D + 81^\circ$  (с 1,142;  $\text{H}_2\text{O}$ ). Действуя на 0,5 г (+)-I,  $\alpha^{19}_D + 96,8^\circ$  (без р-рителя) в 5 мл спирта 0,8 г (+)-IV в 2 мл спирта, выделяют (+)-I + (+)-IV, т. пл.  $219,5-220,5^\circ$ ,  $[\alpha]^{20}_D + 46,3^\circ$  (с 2,243;  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $[\alpha]^{20}_D + 70,5^\circ$  (с 0,921; сп.).

Н. В.

71538. О возможной оптической активности иминов. Пинкус (On the possible optical activity of imines. Pinkus A. G.), Chemistry and Industry, 1956, Apr., R 38 (англ.)

Высказывается сомнение в правильности предложенной ранее структуры (I) для систем типа 4-аминооксиазазолино (см. РЖХим, 1956, 65103). Для решения вопроса о при- чинах сохранения оптич. активности при прототропных превращениях этих систем авторы предлагают сравнить



физ. свойства структур (IIa) и (IIb), где только в случае IIa возможно прототропное превращение в форму I. В. П.

**71539.** Затрудненное вращение в ариламилах. XVIII. Влияние удаленных заместителей на устойчивость оптически активного N-бензолсульфонил-N-карбоксиметил-3-бензилмезидина. Адамс, Брауэр (Restricted rotation in aryl amines. XVIII. Effect of remote substituents on the stability of optically active N-benzenesulfonyl-N-carboxymethyl-3-benzylmезидина. Adams R. Oger, Brower K. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, (63)—666 (англ.)

На примере N-бензолсульфонил-N-карбоксиметил-3-бензилмезидина с различными м-заместителями (R) в бензильной группе [R = H (I), CH<sub>3</sub> (II), Br (III), CN (IV), CH<sub>3</sub>O (V)] показано, что заместители, столь удаленные от центра асимметрии (ЦА), почти не оказывают влияния на скорость рацемизации. I, полупериод рацемизации 11,5 ± 0,2 часа; II, 11,3 ± 0,4; III, 12,8 ± 0,3; IV, 12,1 ± 0,2; V, 12,3 ± 0,2. Рацемизация происходила в HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при 118°. Авторы считают, что: а) в этих условиях исследуемые в-ва могут в значительной степени существовать в виде карбоксилат-иона; б) молекулярная модель показывает, что расстояние между реакционным центром и заместителем может меняться от 10 Å до непосредственного контакта за счет свободного вращения RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>-группы; в) влияние заместителя в исследуемом случае может быть обусловлено только эффектом поля, но и последний невелик, так как свободное вращение делает мало вероятной несбодимую ориентацию заместителя и ЦА; г) индуктивным эффектом можно пренебречь. О влиянии заместителей, расположенных ближе к ЦА (см. РЖХим, 1956, 22314). Взаимодействием мезитилена с C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl, м-CH<sub>3</sub>, м-Br, м-CN и м-N-O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Cl (см. Louise E., Ann. chim., 1895, [6] 6, 177) получают соответственно: бензилмезитил (VI), выход 65%, т. кип. 120—130°/1 мм; м-метилбензилмезитил (VII), 65%, 130—136°/1 мм; м-бромбензилмезитил (VIII), 73%, 145—155°/1 мм; м-цианбензилмезитил (IX), 67%, 162—172°/1 мм, т. пл. 87—88° (из CH<sub>3</sub>OH); м-нитробензилмезитил (X), 75%, 165—175°/1 мм, т. пл. 82,5—83,5° (из CH<sub>3</sub>OH). Из VI, VII, VIII, IX и X пригравляют 0,2 M p-ры в 60 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и нитруют смесью 8,5 мл HNO<sub>3</sub> (d 1,5), 10 мл CH<sub>3</sub>COOH и 10 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (—15°), получая после очистки от α-нитрованных примесей (встряхивание с 5%-ным водн. р-ром NaOH) соответственно: 3-бензилнитробензил (XI), выход 50% (во всех случаях), т. кип. 160—170°/1 мм; 3-(м-метилбензил)-нитробензил (XII), т. кип. 160—170°/1 мм, т. пл. 89—90° (из CH<sub>3</sub>OH, как и все остальные в-ва); 3-(м-бромбензил)-нитробензил (XIII), т. кип. 175—192°/1 мм, т. пл. 67—68°; 3-(м-цианбензил)-нитробензил (XIV), т. пл. 119—120°; 3-(м-нитробензил)-нитробензил (XV), т. пл. 115—116°. XI, XII и XIII восстанавливают гидразином в присутствии скелетного N (РЖХим, 1954, 25226) до соответствующих 3-(м-R-бензил)-мезидинов. Амины, не выделяя их в чистом виде, сбрабатывают 1,5 избытком C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>Cl и 5%-ного водн. р-ра NaHCO<sub>3</sub> (100°, 20—30 мин.) и получают соответственно: N-бензолсульфонил-3-бензилмезидин (XVI), т. пл. 148—149° (из сп., как и все остальные в-ва); N-бензолсульфонил-3-м-метилбензил-мезидин (XVII), 154,5—155,5°; N-бензолсульфонил-3-(м-бромбензил)-мезидин (XVIII), 132—133°. К р-рам, содержащим XVI, XVII и XVIII и 1,1 моль-экв C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OK в 7 ч. асб. спирта прибавляют 1,1 моль-экв BrCH<sub>2</sub>COOCCH<sub>3</sub> (20 мин.) и затем гидролизуют, прибавляя 1,5 моль-экв NaOH (20%-ный водн. р-р), отгоняя постепенно спирт и периодически добавляя воду до начального объема. После подкисления HCl (к-той) получают соответственно: I, т. пл. 203—204° (из сп.-H<sub>2</sub>O, затем из бэл.-петр. эф., как и все остальные в-ва); II, 170—173°; III, 173—175°. Суспензию 2 г XIV в p-ре 2 г NaOH в 30 мл смеси спирта с водой (1:1) кипятят 3 часа и получают после подкисления

3-(м-карбоксибензил)-нитробензил (XIX), выход 1,8 г, т. пл. 212—215° (из CH<sub>3</sub>OH). 52 г XIX с помощью 40 г PCl<sub>5</sub> превращают в соответствующий хлорагидрид, к-рый, не очищая, переводят в амид (XX) действием 300 мл водн. р-ра NH<sub>4</sub>OH (15—20°, 10 мин.; кипячение). 50 г неочищ. XX в 200 мл CH<sub>3</sub>OH гидрируют (5 г скелетного Ni, атмосферное давление) до 3-(м-карбокс-амидобензил)-мезидина (XXI), выход 160%, т. пл. 197—198° (из сп.). 2,5 г XXI нагреванием (1 час) с 3 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>Cl и 5 мл пиридина переводят в N-бензолсульфонил-3-(м-цианобензил)-мезидин (XXII), выход 69%, т. пл. 154—155° (из сп.). XXII превращают описанным выше методом в IV, т. пл. 83—84° (из бэл.-петр. эф.). 40 г XV в 200 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> селективно гидрируют (PtO<sub>2</sub>, 3 атм, H<sub>2</sub>) до 3-(м-аминобензил)-нитробензил (XXIII), выход 93%, т. пл. 107—108° (из CH<sub>3</sub>OH). 50 г XXIII растворяют в 200 мл теплой 25%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и прибавляют (0°) 15 г NaNO<sub>2</sub> в 60 мл воды. Р-р соли диазония выливают в 200 мл горячей 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученное масло метилируют с помощью 13 мл (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> в p-ре 7 г NaOH в 200 мл воды (40°) и получают 3-(м-метоксибензил)-нитробензил (XXIV), выход 36%, т. кип. 170—210°/3 мм, т. пл. 51—52° (из CH<sub>3</sub>OH). XXIV с помощью вышеописанных методов последовательно превращают в соответствующий амин, затем в N-бензолсульфонил-3-(м-метоксибензил)-мезидин, т. пл. 142—143° (из сп.), и последний, наконец, в V, т. пл. 142—143°. Полученные в-ва разделяют на оптич. антигоды получением солей с цинхонинином (XXV), кристаллизацией менее растворимой соли из спирта и выделением свободных оптически активных к-т. (—)-I+XXV, т. пл. 120°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −60,5° ± 1 (все определения в HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и с той же степенью точности); (—)-II+XXV, 168—170°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −72,5°; (—)-III+XXV, 179—180°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −72°; (—)-IV+XXV, 94°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −71,8°; (—)-V+XXV, 122°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −62,5°. (—)-I, т. пл. 179—180°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −53,5°; (—)-II, 142—143°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −48,5°; (—)-III, 131—133°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −64,5°; (—)-IV, 132—134°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −59,5°; (—)-V, 166—167°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −59,5°. Технику исследования скорости рацемизации см. часть XVII, РЖХим, 1956, 32333. Н. В.

**71540.** О некоторых новых опытах по асимметрическому синтезу (восстановление). Вагон, Леви, Леви (Върху някои нови опити за асиметрична синтеза (асиметрична редукция). Vagon G., Levi M., Levi Ш.), Фармация (Бълг.), 1956, 6, № 2, 26—33 (болг.; рез. русс., франц.)

Изучено действие оптически активного изоберилмагнийхлорида (I) на п-хлорфенол (II), о-хлорфенол (III) и 2,4,6-трихлорфенол (IV). Кетоны при этом подвергаются асимметрич. восстановлению, давая оптически активные спирты: п-хлорфенилметилкарбинол (V), о-хлорфенилметилкарбинол (VI) и 2,4,6-трихлорфенилметилкарбинол (VII). Оптич. чистота их составляет соответственно 31,8%, 45%, 78,5%; рост ее авторы связывают с ростом пространственных препятствий в исходном кетоне. К 3500 мл 1 н. кислотного р-ра (0°) I прибавлено 150 г II в эфире, после 30 мин. стояния при ~20° и пропускания CO<sub>2</sub> выделялся V, т. кип. 119—121°/15 мм, выход 120 г, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −23°; фенилуретан, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −45°. Аналогично из III получено 60% VI, т. кип. 118—119°/15 мм, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −32°; фенилуретан, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −67°; из IV получено 37% VII, т. кип. 170—173°/17 мм, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −44°; фенилуретан, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −91° ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup> V—VII в бутиловом эфире, их фенилуретанов в бэл.; с 0,1). Для определения оптич. чистоты карбинолов они получены также расщеплением рацематов через стрихнинные соли кислотных фталатов. Получены (—)-V, т. кип. 118—122°/15 мм, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −66°; фенилуретан, т. пл. 90—91°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −135°; (—)-VI, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −71°, и (—)-VII, т. кип. 162—166°/15 мм, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −56°.

Описано также получение IV из хлсрангидрида 2,4,6-трихлорбензойной к-ты и диметилцинка. В. П.

**71541. Механизм атаки двойной связи свободными радикалами.** Сивертс, Андрюс, Элсдон, Грехэм (Mechanism of free radical attack on double bonds. Sivertz C., Andrews W., Elsdon W., Graham K.), J. Polymer Sci., 1956, 19, № 93, 587—588 (англ.)

Для фотохим. р-ции присоединения  $\text{CH}_3\text{SH}$  к изобутилену (I), пропилену (II), этилену (III) и бутadiену (IV) найдены следующие значения энергии активации: —8000, —8800, —7900, +2800 кал. Скорость р-ции линейно зависит от квадратного корня интенсивности света. На основании полученных данных авторы считают, что р-ция олефинов с радикалами  $\text{RS}^\cdot$ , а также  $\text{Br}^\cdot$  сопрягается обратимым образованием радикального комплекса  $\text{C}^\cdot$  по у-нию:  $\text{RS}^\cdot + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}^\cdot$  (M—олефин); общая скорость р-ции определяется процессом:  $\text{C}^\cdot + \text{RSH} \rightarrow \text{RSMH} + \text{RS}^\cdot$  с энергией активации равной ~2—3 ккал для I, II и III и ~6 ккал для IV. Таким образом,  $\Delta H$  ксмплексобразования меняется от значения 10 ккал для I до 3 ккал для IV. Возможно, что полученные значения  $\Delta H$  представляют собой полную энергию связи радикала с этиленовой системой. Радикальному комплексу, повидимому, соответствует триплетное состояние двойной связи. При р-ции  $\text{CH}_3^\cdot + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_4$  перекрывание  $\pi$ -электронов в радикальном комплексе стерически затруднено и переходное состояние алкильных радикалов должно быть линейным с энергией активации ~5 ккал. Радикальным р-циям присоединения меркаптанов к олефинам в среде  $\text{C}_6\text{H}_6$  соответствуют положительные энергии активации, что указывает на значительный эффект сольватации. Л. Б.

**71542. Реакция между дифенилпикрилгидразилом и 2-циан-2-пропилрадикалом.** Бевингтон (The reaction between diphenylpicrylhydrazyl and 2-cyano-2-propyl radicals. Bevington J. C.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1127—1132 (англ.)

Изучено разложение азонизобутиронитрила (I) в присутствии дифенилпикрилгидразила (II). Образующиеся при разложении I радикалы 2-цианпропила-2 (III) даже при большом избытке II, преимущественно взаимодействуют друг с другом с образованием динитрида тетраметилантарной к-ты (IV). Автор объясняет это тем, что часть I разлагается по молекулярному механизму, в котором II не принимает участия. При разложении I образуется наряду с IV небольшое кол-во изобутиронитрила (V), получающегося при диспропорционировании III, однако в присутствии достаточно большого кол-ва II образования V не происходит. При разложении I в присутствии дифенилпикрилгидразина (VI) выход V заметно понижен по сравнению с рассчитанной величиной. Это объясняется тем, что II, образующийся при р-ции VI + III—II + V, фиксирует III и снижает выход V. Радикальная полимеризация стирола (VII), идущая под действием III, в присутствии II имеет значительный индукционный период, связанный с фиксацией III посредством II. После того, как весь II израсходован, полимеризация начинается, но все-таки идет медленнее, чем в отсутствие II. Следовательно, II при взаимодействии с III превращается в в-во, способное реагировать со свободными радикалами. Это в-во оказывается включенным в полимер, что было доказано применением II, меченного  $\text{C}^{14}$ . В этом случае полимер содержал I молекулу II на 3000 молекул VII. Таким образом, применение II в качестве «ловушки» свободных радикалов встречает возражения, ибо со свободными радикалами II превращается в в-во, также обладающее свободнорадикальными свойствами, которое может оказывать влияние на дальнейший ход процесса. Полимеризация VII замедляется также в присутствии VI, возможно потому, что VI превращается

в этих условиях в II, который обрывает цепь. Однако с помощью VI, меченного  $\text{C}^{14}$ , удалось показать, что VI вступает в цепь полимера, следовательно, II замедляет рост цепи, но не обрывает ее совсем. Далее, с помощью  $\text{C}^{14}$  автор нашел, что II и VI быстро обмениваются своим водородом, легко превращаясь друг в друга. Р. К.

**71543. Реакции металлического натрия с ароматическими углеводородами.** Пол, Липкин, Уэйсман (Reactions of sodium metal with aromatic hydrocarbons. Paul Donald E., Lipkin David, Weissman S. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 116—120 (англ.)

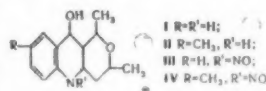
Изучены продукты (I) взаимодействия Na с ароматическими углеводородами (АУ), нафталином (II), антраценом (III), фенантроном (IV), нафтаденом (V) и другими в среде тетрагидрофурана (VI) или 1,2-диметоксизана. В отличие от более ранних работ (см. Scott, Walker, Hansley, J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 2442; РЖХим, 1955, 33871), р-ция Na с АУ проводилась в глубоком вакууме. Для малых количеств в-в, так же, как и ранее (см. выше), найдено, что в пределах ошибки опыта молярное соотношение Na и остатка АУ в I = 1 : 1. Изучение других свойств I (см. также РЖХим, 1953, 6370; 1954, 40892; 1955, 115) говорит за образование в качестве первичных продуктов р-ции свободных радикалов — отрицательно заряженных ионов. Более точные опыты подтверждают данные о электропроводности р-ров I в VI. Предложен механизм р-ции I с  $\text{CO}_2$ , водой и другими реагентами. С помощью спектров поглощения измерено равновесие в системах АУ—I для следующих пар: II—I (из III); II—I (из IV); V—I (из III). Значения  $K_{35^\circ}$  соответственно равны  $1,4 (\pm 0,9) \cdot 10^{-4}$ ;  $8,4 \pm 3$ ;  $1,3$ . Приведены спектры I из II, III, IV, V, трифенилена и дибенз-а, h-антрацена. Вычисленные  $\lambda_{\text{макс}}$  для I близки к найденным. А. Г.

**71544. Синтез циклопентадиенилида.** Ллойд, Син-зум (Preparation of a cyclopentadienylide. Lloyd Douglas, Sneeum John S.), Chemistry and Industry, 1955, № 39, 1221 (англ.)

Описано получение циклопентадиенилида пиридина (I) с отрицательно заряженным ароматическим циклопентадиеновым кольцом. При взаимодействии дибромциклопентена (II) (полученного из I моля циклопентадиена и I моля  $\text{Br}_2$  в  $\text{CHCl}_3$ ) с 2 молями пиридина в течение суток и последующем подщелачивании выпадает I, твердое красное-коричневое в-во с т. пл. не ниже  $350^\circ$ . Каталитич. восстановление I дает N-циклопентилпиперидин; пикрат, т. пл.  $168^\circ$ . При обработке  $\text{PI NH}_2$  и другими аминами образуются окрашенные продукты неизвестного строения. А. Х.

**71545. О структуре «альдольных оснований».** Жак, Ги (Sur la structure des «bases aldoliques». Jacques Jean, Guy Jean), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1543—1546 (франц.)

В ходе предыдущей работы по синтезу пиранохинолинов (Ann. Chim., 1945, 20, 322) были выделены «альдольные основания», играющие роль промежуточных продуктов в процессе циклизации и представляющие интерес для понимания механизма синтеза хинолинов по Скраупу. Исследование ИК-спектров (в области от 2 до  $16 \mu$ ) позволяет отвергнуть предложенную ранее структуру этих соединений, содержащую енольную функцию, и приписать им циклич. строение производных окситетрагидрохинолина (I—IV). Предлагаемая структура находится в хорошем соответствии с хим. свойствами этих оснований, в частности с наличием в молекуле двух подвижных атомов Н. Дегидратация оснований, сопровождаемая немедленной дис-





мутацией, приводит к производным хинолина и тетрагидрохинолина. Приведены ИК-спектры I—IV и соответствующего производного тетрагидрохинолина (в ф-ле II OH заменен на H).

**71546. Пирролидиндионы-2,3. V. Анил-анилид Дёбнера.** Вон (2,3-pyrrolidinediones. V. Doeberner's anil-anilide. Vaughan Wymann R.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 12, 1613—1618 (англ.)

Установлено с помощью ИК-спектров, что анил-анилид Дёбнера следует приписать структуру  $RNHC=CHCH-$

$(C_6H_5)NRCO$ , где  $R = C_6H_5$  (I), а не  $C_6H_5N=CCH_2CH-$   $(C_6H_5)_2N(C_6H_5)CO$  (см. Garzarolli-Thurnlackh, Monaths.

Chem., 1899, 20, 480; Borsche, Ber., 1908, 41, 3884). Ошибочность другой ранее предполагаемой структуры  $C_6H_5CH=CHC(=NC_6H_5)CONHC_6H_5$  доказана тем, что при восстановлении I не получают  $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH(NHC_6H_5)CONHC_6H_5$  (II), а образует смесь продуктов состава  $C_{22}H_{26}N_2O$  (III) и  $C_{22}H_{26}N_2O$  (IV). При замене в I  $R = C_6H_5$  на  $R = n\text{-}CH_2C_6H_4$  (V),  $p\text{-}ClC_6H_4$  (VI),  $m\text{-}ClC_6H_4$  (VII) и  $m\text{-}O_2NC_6H_4$  (VIII) в ИК-спектре сохраняется частота  $N-H$  (3,05—3,10  $\mu$ ), что указывает на структуру типа I. Для получения I, V, VI, VII и VIII 3,5 г  $CH_3COCOON$  и 4,2 г  $C_6H_5CHO$  в 25 мл эфира обрабатывают 3,7 г соответствующего ароматического амина в 5 мл эфира: I, т. пл. 227—228° (из сп.); V, т. пл. 216—217°; VI, т. пл. 206—208°; VII, т. пл. 202—203°; VIII, т. пл. 216—217°. При гидрировании I в  $CH_3COON$  с Pt (из  $PtO_2$ ) до поглощения 2H выделяют III, т. пл. 188—189°. Формильное производное III выделяют в виде двух форм с т. пл. 148—149° и 168—169°. Бензильное производное, т. пл. 170—171° (из водн.  $CH_3OH$ ). При дальнейшем гидрировании I получают IV, т. пл. 170,5—171° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 177,5—178° (из 50%-ного сп.). При гидрировании III получают IV. 8 г  $C_6H_5CH=CHC(=NC_6H_5)COON$  растворяют в 330 мл абс. спирта, содержащего 0,77 г Na, добавляют 0,55 г Pt (из  $PtO_2$ ) и гидрируют при 3—4 ат в течение 12 час., фильтруют, упаривают досуха, растворяют в воде и подкисляют до pH 7. Выход  $C_6H_5CH_2CH_2CH(NHC_6H_5)COON$  (IX) 7,2 г, т. пл. 192—194°. Из 5 г IX и 7 мл  $C_6H_5NH_2$  получают 2,4 г II, т. пл. 147,5—148,5° (из сп.). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 3724. С. И.

**71547. Пирролидиндионы-2,3. VI. Реакции с фенилгидразин.** Вон (2,3-pyrrolidinediones. VI. Reactions with phenylhydrazine. Vaughan Wymann R.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 12, 1619—1626 (англ.)

При р-ции  $COCOCH_2CH(C_6H_5)NHC_6H_5$  (I) с  $C_6H_5NHNH_2$  (II) наряду с  $COCOCH_2CH(C_6H_5)NHC_6H_5$  (III) (Bucherer,

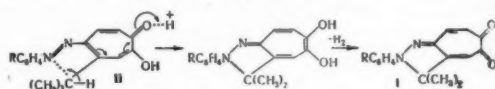
Russischwili, J. prakt. Chem., 1930, 128, 89) образуется два побочных продукта. Установлено, что одному из продуктов (IV) следует приписать структуру  $C_6H_5CH=CHC(=NNHC_6H_5)CONHC_6H_5$ , или изомерную  $COC(NHC_6H_5)=CHCH(C_6H_5)NHC_6H_5$  (методом ИК-спектров решить

этот вопрос не удалось), а второму продукту структуру  $C_6H_5CH=CHC(=NNHC_6H_5)CONHNHC_6H_5$  (V). При р-ции  $C_6H_5CH=CHCOCOON$  (VI) с II также образуется V. При нагревании IV изомеризуется в  $CH_3CH(C_6H_5)N(C_6H_5)N=CCONHC_6H_5$  (VII). При р-ции II с  $CON(C_6H_5)CH(C_6H_5)CH=CNHC_6H_5$  (VIII) также образуется IV. Из I и II, либо из VI и II, получают III, т. пл. 154—155° (разл.). IV получают в виде моноэтанолята с т. пл. 131—132° (разл.) из I и II или из VIII и II. При перекристаллизации из ксилола получают IV с т. пл. 204—204,5° (разл.). При кратком кипячении в ксиле  $CH_3COON$  или продолжительном кипячении в ксиле IV превращается в VII,

т. пл. 202—203° (из сп.). VII получают также из 1,5-дифенил-2-пиразолинкарбонной-3 к-ты (IX) действием  $SOCl_2$  и затем  $C_6H_5NH_2$ . V, т. пл. 232—232,5° (из сп.), получают при нагревании 0,4 г I с 0,45 г II (100°, 10 мин.) и обработке лед.  $CH_3COON$ . V получают также из III и II. Из 0,5 г IX при кипячении с I мл II 30 мин. в  $C_6H_6$  получают  $\beta$ -фенилгидразид IX, т. пл. 179,7—180,5° (из водн. сп.), ИК-спектр которого отличается от V. С. И.

**71548. Строение хинопурпурина.** Нодзоэ, Икеми, Одзэки (Structure of hinopurpurin. Nozoe Tetsuo, Ikemi Toshiaki, Ōzeki Takao), Proc. Japan Acad., 1955, 31, № 7, 455—457 (англ.)

Исследовано строение *п*-толилхинопурина (I), т. пл. 244° (разл.), получающегося из 5-*п*-толилазо-4-изопропилтрополон (II). Наличие  $\alpha$ -дикетогруппировки в I доказано превращением диоксида I нагреванием с водн. щелочью при 150° в фуразановое производное (III) (т. пл. 234—235°) и превращением I обработкой *о*-фенилендиамин в хиноксалиновое производное (IV) (т. пл. 159—160°). ИК-спектры I, III и IV не имеют полос в области 3100—3650  $cm^{-1}$ , что доказывает отсутствие связей OH и NH. Окисление I  $H_2O_2$  дает 1-*п*-толил-3-карбоксит-5,5-диметилпирозолин-4-уксусную к-ту (V), т. пл. 150—151° (разл.); *п*-бромбензилтируриновая соль, т. пл. 188,5°. Восстановление V над Pt (из  $PtO_2$ ) дает дигидропроизводное (VI), т. пл. 192—194° (разл.). Окисление IV р-ром  $KMnO_4$  дает щавелевую к-ту и 1-*п*-толил-3-карбоксит-5,5-диметилпирозолон-4 (VII), т. пл. 201—202°



(разл.); метиловый эфир VII (VIII), т. пл. 125—126°; 2,4-динитрофенилгидразон VIII, т. пл. 243—250°. Восстановление VIII в  $CH_3OH$  над Pt (из  $PtO_2$ ) дает метиловый эфир 1-*п*-толил-4-окси-5,5-диметил- $\Delta^2$ -пирозолинкарбонной-3 к-ты (IX), т. пл. 130—131°. Дегидратация IX 80%-ной  $H_2SO_4$  при 95° дает 1-*п*-толил-4,5-диметилпирозолкарбонную-3 к-ту (X), т. пл. 187—188°. Декарбоксилирование X нагреванием с бензохиноном при 230—240° дает 1-*п*-толил-4,5-диметилпирозол (XI). 4-метил- и 4-этилпроизводные 5-арилазотрополон не дают хинопурпуроподобных соединений, тогда как 4-изопропилные производные легко превращаются в I. Легкость образования I объясняется поляризацией трополонового ядра, сочетающегося с индуктивными и пространственными влияниями обеих метильных групп изопропильного остатка. Предлагается приведенный на схеме механизм образования I, что подтверждается почти колич. выходом I при кипячении спир. р-ра II в присутствии эквимольных кол-в бензохинона. Приведены УФ-спектры I—XI. Н. С.

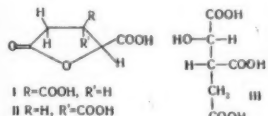
**71549. Конфигурация оптически активных пропилендиамин, 2-метил-4,5-диаминопентана и  $\alpha$ -пирролидинметиламина.** Шнелль, Каррер (Die Konfiguration der optisch aktiven Propylendiamine, 2-Methyl-4,5-diaminopentane und  $\alpha$ -Pyrrolidylmethylamine. Schnell S., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 7, 2035—2037 (нем.)

Восстановлением 2 г амида L-аланина в 50 мл тетрагидрофурана (I) с помощью 50 мл 6%-ного р-ра LiAlH<sub>4</sub> в ТГФ (кипение 36 час.) получен L-(—)-пропилендиамин, т. кип. 120°; хлоргидрат (XG), т. пл. 237—238° (из водн. сп.),  $[\alpha]_D^{25} -3,6^\circ$  (вода). Аналогично из 3,9 г амида лейцина получен L-(—)-2-метил-4,5-диаминопентан, выход 2,4 г, т. кип. 70—80°/12 мм,  $[\alpha]_D^{25} +6,1^\circ$  ( $\pm 0,6^\circ$ ); XG, т. пл. 170°,  $[\alpha]_D^{25} -10,9^\circ$  (вода); пикрат, т. пл. 221—222° (из сп.). Нагреванием (65,6° час.) 3 г метилового эфира L-пролина с 40 мл

насыщ. р-ра  $\text{NH}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получен амид L-пролина (I), выход 84%, т. пл. 97°. Восстановлением  $\text{LiAlH}_4$  получен L-α-пирролидиндиметиламин, выход ~55%, т. кип. 65°/11 мм; ХГ, т. пл. 124—125° (из сп.),  $[\alpha]_D^{20} -1,2^\circ (\pm 0,12^\circ)$  (вода). Конфигурации полученных аминов следуют из конфигураций исходных к-т.

**71550. Определение конфигурации продукта ацилирования циклогексана.** Лохт, Ханикатт (Assignment of configuration to the product of the acetylation of cyclohexane. Lochte H. L., Honeycutt J. M.), Chemistry and Industry, 1955, № 47, 1519 (англ.)  
Определена конфигурация продукта ацилирования циклогексана хлористым ацетилом в присутствии  $\text{AlCl}_3$ . Используя данные Тернера (Turner, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 878) показано, что получается транс-2-метил-1-ацетилциклопентан. Возможно, что при р-ции образуются также небольшие кол-ва цис-изомера.

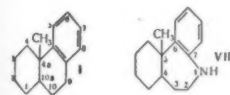
**71551. О стереохимии лактонов изолимонной и аллоизолимонной кислот.** Горон, Глейд III. (On the stereochemistry of the isocitric and alloisocitric lactones. Gawron Oscar, Glaid III Andrew J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6638—6640 (англ.)  
Для лактона рL-изолимонной к-ты (I) и лактона рL-аллоизолимонной к-ты (II) потенциметрич. титрованием авторы определили  $pK'_1$  и  $pK'_2$ , равные для I 2,26 и 4,50, для II 2,13 и 3,95. На основании правила, что при цис-расположении соседних карбоксильных групп между  $pK'_1$  и  $pK'_2$  больше, чем при транс-расположении, авторы выводят из этих данных конфигурацию при β-атоме. С учетом определенной ранее конфигурации при α-атоме (РЖХим, 1956, 50919), строение лактонов выражается пространственными формулами I и II. При размыкании кольца в I образуется встречающийся



в природе антипод изолимонной к-ты конфигурации (III). В качестве подтверждения конфигурации III авторы приводят также результаты исследования р-ции транс-присоединения Na-малонового эфира к рL-транс-карбоксиметилетилену с последующим омылением и декарбоксилированием. В работе обсуждаются также некоторые биохим. следствия из установления конфигурации I и II.

**71552. Стереохимия 4а-метил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрена.** Барнс, Бичем (The stereochemistry of 4a-methyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthrene. Barnes Roderick A., Beachem Michael T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 20, 5388—5390 (англ.)

Доказаны конфигурации стереоизомерных 4а-метил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантронов (I), образующихся (Barnes R. A., Gottesman R. T., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 35) при циклизации 1-(β-фенилэтил)-2-метилциклогексанола 85%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Показано, что основным продуктом (свыше 76%) является цис-I, а побочным (меньше 20%) — транс-I. 90%-ная



$\text{H}_2\text{SO}_4$  дает больше транс-I. Смесь стереоизомерных I частично разделена фракционированием в вакууме (1 мм), чистый цис-I,  $n_D^{20} 1,5500$ . Смесь стереоизомерных I окислена и стереоизомерные 4а-метил-9-оксо-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантроны (цис-II, транс-II) разделены в виде оксимов (цис-III, транс-III), а последние идентифицированы превращением в

известные 2,4-динитрофенилгидразоны (ДНФГ). Для доказательства конфигураций была проведена Бекмановская перегруппировка стереоизомерных III. Полученные стереоизомерные лактамы 2-метил-2-(о-аминофенил)-циклогексилуксусной к-ты (цис-IV, транс-IV) гидролизуются в щел. среде и стереоизомерные 2-метил-2-(о-аминофенил)-циклогексилуксусные к-ты (цис-V, транс-V) в виде Na-солей окислены до стереоизомерных 2-метил-2-карбоксидциклогексилуксусных к-т (цис-VI, транс-VI), конфигурации которых известны более или менее достоверно. Свободные V уже при ~20° превращаются в стереоизомерные IV. 90 г I в 855 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  окисляют 103,5 г  $\text{CrO}_3$  в 194 мл 80%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (10—15°, 10 час; 15—20°, 3 дня) до II, выход 47%, т. кип. 122—130°/0,48 мм,  $n_D^{20} 1,5667$ . Из 12,8 г  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$  и 15,5 г  $\text{NaHCO}_3$  в 50 мл воды и 39 г II в 5 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают (добавление 300 мл сп., 90—100°, 3 часа) цис-III, выход 23 г, т. пл. 139—140° (из бэл.), и транс-III, выход 15 г, т. пл. 177—178° (из сп.). 0,5 г цис-III в 40 мл спирта обрабатывают 2,16 г 2,4-динитрофенилгидразина в 10,8 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 15 мл воды и 15 мл спирта (кипение 15 мин.) и получают ДНФГ цис-II, т. пл. 184,2—184,5°. Так же получают ДНФГ транс-II, т. пл. 210—211°. 0,5 г цис-III с помощью 15 г полифосфорной к-ты (10 мин., 130°) превращают в цис-IV, выход 60%, т. пл. 152—153° (из этилацетата). Из транс-III получают транс-IV, выход 92%, т. пл. 174—175° (из этилацетата-лигр.). 1 г цис-IV в 50 мл эфира с помощью 70 мл 1М р-ра  $\text{LiAlH}_4$  восстанавливают до циклич. амина (цис-VII); пикрат, выход 77%, т. пл. 170—172,5° (из сп.). Из транс-IV получают транс-VII; пикрат, выход 90%, т. пл. 158—160° (из сп.). 1 г цис-IV в 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нитруют с помощью смеси 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$  (5°) до мононитропроизводного, выход 92%, т. пл. 208—209° (из этилацетата). Нитропроизводное транс-IV, выход 90%, т. пл. 241—243° (из этилацетата). Стереоизомерные IV гидролизуют 2,5 н. р-ром  $\text{NaOH}$  (200°, 15 час в автоклаве) или р-ром  $\text{KOH}$  в этиленгликоле (кипение 15 час.). Неизмененный IV (~54% для цис- и 10% для транс-изомера) экстрагируют эфиром, а р-ры Na-солей стереоизомерных V (0,002 моля в 50 мл р-ра) окисляют 2,73 г  $\text{KMnO}_4$  в 50 мл воды (15—20°, 1 час) до стереоизомерных VI. Цис-VI, выход 15%, т. пл. 163,5—164,5°. Транс-VI, выход 17%, т. пл. 174—178°. Приведены УФ-спектры II, III и IV.

**71553. Относительная устойчивость пяти стереоизомерных пергидро-1,4-диоксофенантронов.** Робинс, Уокер (Stability sequence of five stereoisomeric perhydro-1:4-dioxophenanthrenes. Robins P. A., Walker J. A.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1789—1790 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1956, 61370) авторами был экспериментально найден ряд относительной устойчивости стереоизомерных пергидро-1,4-диоксофенантронов: транс-анти-транс- (I) > транс-син-цис- (II) > цис-анти-цис- (III) > транс-анти-цис- (IV) > цис-син-цис- (V). Этот ряд не вполне совпадает с рядом, выведенным Джонсоном (РЖХим, 1954, 28694) с помощью энергетич. данных для пергидрофенантронов: транс-анти-транс- (0) > транс-син-цис- и транс-анти-цис- (2,4 ккал/моль) > цис-анти-цис- (4) > цис-син-цис- (6,4). Авторы делают вывод, что большая стабильность III вызвана взаимодействием СО-группы с экваториальным С-атомом в β-положении. Энергетич. инкремент (ЭИ) такого взаимодействия может иметь значения от 1,6 до 2,4 ккал/моль, а в среднем 2 ккал/моль. Для каждого стереоизомера учтены ЭИ (для одной или двух СО-групп в зависимости от конфигурации): I (4 ккал/моль), II (4), III (2), IV (4), V (2). Отсюда авторы выводят разницы в энергиях исследуемых

стереоизомеров: I (0), III (2 ккал/моль), II и IV (2,4), V (4,4), что дает ряд, близкий к найденному экспериментально. Н. В.

**71554.** Сродство к метилу некопланарных ароматических углеводородов. Леви, Ньюман, Шварц (Methyl affinities of non-planar aromatic hydrocarbons. Levy M., Newman Melvin S., Swartz M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 16, 4225 (англ.). С помощью описанного ранее метода (РЖХим, 1955, 48661) измерено сродство к метильному радикалу следующих производных бензофенантрена (II) (сродство  $C_6H_5$  к метилу принято за единицу): незамещ. I 64; 2-метил 55; 3-метил 70,8 $\pm$ 2,7; 4-метил 73; 5-метил 58,5; 6-метил 63,8 $\pm$ 10,3; 1-метил 107 $\pm$ 0,5; 1,12-диметил 183 $\pm$ 2. Увеличение сродства к  $CH_3$  в приведенном ряду объяснено увеличением отклонения структуры от копланарности. В. А.



**71555.** Арилирование ненасыщенных систем свободными радикалами. III. Действие соединений, дающих радикалы, на кумарин. Фогль, Рондестведт (Arylation of unsaturated systems by free radicals. III. The action of radical generators upon coumarin. Vogl O., Rondstedt Christian S., Jr.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 11, 3067—3069 (англ.).

Кумарин (I) арилируется свободными радикалами из перекиси бензоила (II), перекиси *п*-нитробензоила (III), 1-фенил-3,3-диметилтриазена (IV), 1-*п*-нитрофенил-3,3-диметилтриазена (V), *N*-нитроацетанилида (VI) и *N*-нитро-3-*п*-нитроацетанилида (VII). При распаде II в присутствии I образуется 3-фенилкумарин (VIII) с малыми выходами (3—9% в разных р-телях). При распаде III образуется 3-*п*-нитрофенилкумарин (IX) (14—20%). При распаде IV в  $CH_3COOH + I$  (кипение 7 час.) VIII не образуется. При распаде V образуется IX (16—25%). При распаде VII образуется IX (4—21%). При распаде VI в *р*-ре трет-бутилового спирта VIII не образуется. Так как выход VIII и IX значительно ниже, чем при арилировании диазиевыми солями в присутствии  $CuCl_2$  (р-ция Меррейна) и так как акрилонитрил и акриловая к-та не арилируются при действии IV и VI (в то время как они легко арилируются по р-ции Меррейна) авторы считают, что р-ция Меррейна не протекает через образование свободных радикалов. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 61501. Г. П.

**71556.** Термическое разложение 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила. Часть II. Кинетика реакции. Талат-Эрбен, Байуотер (The thermal decomposition of 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile. Part II. Kinetics of the reaction. Talat-Erben M., Bywater S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 14, 3712—3714 (англ.).

Изучена кинетика разложения 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила (I) в *р*-ре  $C_6H_5CH_3$  при 70—105° с помощью измерения плотности УФ-спектров при 310—390 мμ. Показано, что при разложении I образуется промежуточный продукт ( $\rho_{\text{макс}}$  320 мμ), максим. конц-ия и начальная скорость образования которого прямо пропорциональны исходной конц-ии I. Этот продукт, соответствует диметилкетеноанизопропимину (II), образуемому, как показано в части I (РЖХим, 1956, 57886), при аномальной рекомбинации дианизопротильных радикалов. Предложена схема р-ции:  $RN=NR \rightarrow 2R \cdot + N_2$ ;  $2R \cdot \rightarrow$  тетраметилсукцидинитрил или изобутиронитрил + метакрилонитрил;  $2R \cdot \rightarrow$  II; II — стабильные продукты. Из схемы выводятся ур-ния, описывающие кинетику р-ции. В. А.

**71557.** Азо-бис-дифенилметан и разложение алифатических азосоединений. Дифенилметильный радикал. Коэн, Ван Цзи-хуа (Azo-bis-diphenylmethane and the decomposition of aliphatic azo compounds. The diphenylmethyl radical. Cohen Saul G., Wang Chi Hua), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 9, 2457—2460 (англ.).

С целью изучения разложения азосоединений проведены синтез и изучено разложение  $(C_6H_5)_2CHN=NCH(C_6H_5)_2$  (I) и исследованы св-ва дифенилметильного радикала (II). Для р-ции распада II найдены  $E_{\text{акт}}$  26,6 ккал/моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_{\text{акт}}$  2,2 кал/моль<sup>-1</sup> град<sup>-1</sup>.

Сопоставлены литературные и полученные данные по скорости распада азосоединений  $RR'CHN=NCHRR'$ , где  $R=R'=C_6H_5$ ;  $R=C_6H_5$ ,  $R'=CH_3$ ;  $R=R'=CH_3$ ;  $R=R'=H$ . Показано, что эффект симметричного замещения аддитивен: введение двух групп  $CH_3$  снижает энергию активации на ~5 ккал, а двух групп  $C_6H_5$  на ~12 ккал, что объясняется стабилизирующей радикалов. Показано, что разложение I ведет в отсутствие р-теля количественно, а с р-телями (толуол, дифенилметан, декалин) с выходом не ниже 81%, к образованию 1,1,2,2-тетрафенилэтана. II вызывает полимеризацию стирола, при этом получаются полимеры такого же мол. веса, как и при иницировании с помощью перекиси бензоила, но скорость полимеризации в два раза меньше. I синтезирован по схеме  $(C_6H_5)_2C=O + H_2NNH_2 \rightarrow (C_6H_5)_2C=NNH_2$  (III)  $\rightarrow (C_6H_5)_2C=NN=C(C_6H_5)_2$  (IV)  $\rightarrow (C_6H_5)_2CHNHNHCH(C_6H_5)_2$  (V).  $\rightarrow$  1. 0,153 моля III с 350 мл спирта и 9 мл конц.  $H_2SO_4$  кипятят 1 час, выпадает IV, выход 87%, т. пл. 164°. III гидрируют над  $PtO_2$  в  $CH_3COOH$ , выход V 36%, т. пл. 110—130°, хлсридат, т. пл. 205°. Окислением V в смеси спирта и ацетона действием 30%-ной  $H_2O_2$  при 10—15° (8 час.) получен I, выход 76%, т. пл. 115° (разл.). При окислении V действием  $HgO$  выход I 90%. Восстановление III  $LiAlH_4$  дает 43% бензилгидридазина, т. пл. 55—60°; р-цией кеторого с бензоэфисом получен бензилгидридазон бензофенона, т. пл. 116—120°. В. А.

**71558.** Термическое разложение триазобензола в растворе. Расселл (The thermal decomposition of triazobenzene in solution. Russell K. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 13, 3487—3488 (англ.).

Проведено кинетич. изучение р-ции распада *р*-ров  $C_6H_5N_3$  в тетрагидронафталине (I) и  $C_6H_5NO_2$  при 105—145°. Показано, что разложение является мономолекулярным процессом и идет по ур-нию:  $C_6H_5N_3 \rightarrow C_6H_5N + N_2$ . Роль р-телей в первой стадии ограничена сольватацией  $C_6H_5N_3$ . В *р*-ре I константа скорости р-ции  $k = 2,51 \cdot 10^{12} \cdot e^{-32500/RT}$ , в *р*-ре  $C_6H_5NO_2$   $k = 8,68 \cdot 10^{12} \cdot e^{-29500/RT}$ . В метилметакрилате (II) распад  $C_6H_5N_3$  идет значительно быстрее, чем в I и в  $C_6H_5NO_2$ , предполагают, что это происходит вследствие непосредственной р-ции  $C_6H_5N_3$  с II. В. А.

**71559.** Распад и образование ионных солей и синтез элементоорганических соединений. Сообщение 9. Гетеролитический распад фторсилката фенилдиазония. Макарова Л. Г., Матвеева М. К., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 4, 435—439

Изучен распад фторсилката фенилдиазония (I) в нитробензоле (II), метилсвом эфире бензойной к-ты (III), этиловом эфире бензойной к-ты (IV), ацетфеноне (V), бензонитриле (VI) и бензиланиде (VII). Распад I протекает гетеролитически с промежуточным образованием фенил-катиона (VII) по схеме:  $[C_6H_5N_2]SiF_6 \rightarrow 2C_6H_5^+ + SiF_6^{2-}$ . Доказательством этому служит вступление фенила в мета-положение к имеющемуся заместителю при разложении I в II, III, IV и V. При разложении I в II получен *м*-нитродифенил, при разложении I в III получен метиловый эфир *м*-дифенилкарбонной к-ты (IX), строение которого доказано омылением в *м*-дифенилкарбонную к-ту (X). При разложении I в III получено также незначительное кол-во метилового эфира *п*-дифенилкарбонной к-ты (XI). Соотношение кол-в IX и XI равно 10:1, что указывает на преимущественное вступление фенила в мета-положение к имеющемуся заместителю. При разложении I в IV получены: фенилбензоат, этиловый эфир IX и этило-



ый эфир XI. При разложении I в V основным продуктом р-ции является м-дифенилацетофенон; кроме того, выделено небольшое кол-во п-дифенилацетофенона; соотношения мета- и пара-изомеров 4:1. Другим доказательством гетеролитич. распада I и промежуточного образования VIII служит выделение анилида бензойной к-ты и анилида фенилуксусной к-ты при распаде I в VI и VII соответственно. В этих случаях фенильный остаток присоединяется к азоту, являющемуся местом наибольшей электронной плотности в молекулах VI и VII. Сообщение 8 см. РЖХим, 1955, 34441. Р. К.

71560. Окисление углеводов воздухом. IV. Влияние различных растворителей и механизм неингибированного обрыва цепей. Бузер, Хаммонд, Гамильтон, Питерсон (Air oxidation of hydrocarbons. IV. The effects of varying solvent and the mechanism of uninhibited chain termination. Booser Charles E., Hammond George S., Hamilton Chester E., Peterson Conrad, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3380—3383 (англ.))

Скорость инициированного окисления углеводов при достаточно большом парци. давлении  $O_2$  (нулевой порядок в отношении  $O_2$ ) в отсутствие ингибиторов (И) выражается ур-нием:  $-\frac{d[O_2]}{dt} = 2ak_1[A] + \frac{[(ak_1)^{1/2}k_3[A]^{1/2}[RH]]}{k_2}$ , где  $2ak_1[A]$  — скорость инициирования азобисизобутиронитрилом (А),  $k_3$  — константа скорости р-ции радикалов  $RO_2\cdot$  с окисляемым в-вом RH, т. е. р-ции распространения цепей,  $k_2$  — константа скорости обрыва цепей при бимолекулярной р-ции двух  $RO_2\cdot$  между собой. Найдено, что р-тель мало влияет на отношение скоростей р-ций распространения и обрыва цепей  $(k_3/k_2)^{1/2} \cdot 10^2$ , которое найдено равным  $l^{1/2} \text{ моль}^{-1/2} \text{ сек}^{-1/2}$ : для  $C_6H_5Cl$  (I) 9,5;  $o\text{-C}_6H_4Cl$  (II) 10,5;  $C_6H_5NO_2$  (III) 10,5;  $CH_3NO_2$  (IV) 14,2;  $CCl_4$  9,4;  $(C_6H_5)_2O$  9,6; смесь триметилпентана (V) + 17% 1,9,4 при окислении тетралина (VI) при 62,5° инициированного А. При окислении А в р-теле I в отсутствие окисляемого в-ва из продуктов р-ции выделен тетраметилсукцинонитрил и белое аморфное в-во, ИК-спектр которого близок к спектру полиметакрилонитрила. Число цепей  $n$ , обрываемых 1 молекулой И меняется в зависимости от окисляемого в-ва и р-теля; получены следующие значения  $n$  (перечисляется И, окисляемый углеводород, р-тель и значение  $n$ ): 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезол (VII), VI,  $CCl_4$ , 1,98; VII, метакрилонитрил (VIII),  $CCl_4$ , 1,0; VII, 1-метилциклогексан (IX), 80% V + 20% I, 2,0; VII, VIII, IV, 1,0; кумол (X), III, 1,9; VII, VIII, III, 2,1; 4-*трет*-бутилкатехин (XI), X,  $CCl_4$ , 2,06; XI, X,  $CCl_4$ , 2,0; XI, VI,  $CCl_4$ , 2,06; XI, VIII,  $CCl_4$ , 1,00; XI, X, 80% V + 20% I, 2,00; XI, IX, 80% V + 20% I, 1,00; XI, VIII, IV, 2,02; XI, VI, IV, 1,65; XI, IX, III, 1,4; XI, VI, III, 1,8; XI, VIII, III, 2,6; XI, IV, II, 2,0. Дифениламин (XII), IX, I, 2,8; XII, VI, I, 3,5; *п*-оксидифениламин (XIII), IX, I, 2,0; XIII, VIII,  $CCl_4$ , 1,35; XIII, VIII, IV, 1,96;  $N,N,N',N'$ -тетраметил-*п*-фенилендиамин (XIV), IX, I, 1,8; XIV, VI, IV, 2,4. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 50615. К. П.

71561. Основность гидразонов. Харисбергер, Кокран, Смант (The basicity of hydrazones. Harnsberger Hugh F., Cochran Edward L., Szman H. Harry, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5048—5050 (англ.))

Спектрофотометрическим методом (Brode, J. Amer. Chem. Soc., 1924, 46, 581) измерены константы кислотности некоторых гидразонов в абс.  $CH_3OH$  при 25°. Получены следующие значения  $pK_a$  для гидразонов: бензофенона,  $3,85 \pm 0,03$ ; *п*, *п'*-диметоксибензофенона,  $4,38 \pm 0,05$ ; *п*, *п'*-дихлорбензофенона,  $3,13 \pm 0,03$ ; *п*-хлорбензофенона,  $3,53 \pm 0,03$ ; фенил-2-тиенилкетона,  $3,80 \pm 0,04$ ; ацетофенона,  $4,70 \pm 0,04$ ; *п*-метоксиацетофенона,  $4,94 \pm$

$\pm 0,05$ . Рассматривая эти гидразоны как замещ. гипотетич. гидразона формальдегида и вычисляя для каждого производного сумму констант Хамметта  $\sigma$ , авторы нашли прямолинейную зависимость между суммой  $\sigma$  и величинами  $pK_a$ . Метод суммирования значений  $\sigma$  может быть использован для вычисления основности нестойких гидразонов. Впервые получен гидразон *п*-метоксиацетофенона, т. пл. 135°.

Г. Б.

71562. Изучение оксидгидрофуранов. IV. К вопросу об основных свойствах замещенных 2-оксидгидрофуранов-2,5. Венус-Данилова Э. Д., Фабрица А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 884—894

Авторы считают, что основные свойства замещ. 2-оксид-2,5-дигидрофуранов (ОФ) объясняются тем, что ОФ являются карбониевыми основаниями подобно флавелю и бензипранолу и предлагают называть их соли солями дигидрофурилия. На примере 5,5-диметил-2,4-дифенил-2-окси-2,5-дигидрофурана (I) в пользу карбониевой структуры ОФ приводится большая подвижность ОН-группы, очень легкое образование простых эфиров, способности перхлората I с  $CH_3MgI$  образовывать 2,5,5-триметил-2,4-дифенил-2,5-дигидрофуран. Против оксаниевой структуры ОФ свидетельствует отсутствие основных свойств у 2-окситетрагидрофуранов и у 5,5-диметил-4,5-дифенил-2,5-дигидрофурана. Получены соли I: перхлорат, т. пл. 203—204° (разл.); пикрат, т. пл. 168—169°, соли I с  $HgCl_2$ ,  $HgBr_2$  и  $FeCl_3$ . В подтверждение легкой подвижности ОН в I проведена конденсация I с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5. Выход продукта конденсации 63,5%, считая на I, т. пл. 137—138°. Предложена схема образования I из  $(CH_3)_2C(OH)C(OH)(C_6H_5)C \equiv CC_6H_5$  под действием  $H_2SO_4$ . Сообщение III см. РЖХим, 1954, 39482. З. П.

71563. О диссоциации *о*-толуиловых кислот с заместителями в орто- и пара-положениях. Пельтье (Sur la dissociation des acides méthyl-2 benzoïques para ou ortho substitués. Peltier Daniel, C. r. Acad. Sci., 1955, 241, № 21, 1467—1469 (франц.))

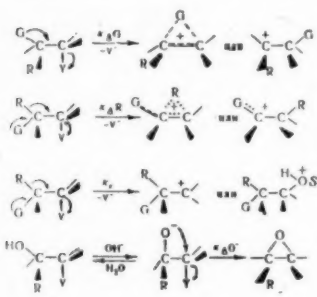
В продолжение изучения замещ. *о*-толуиловых к-т (РЖХим, 1955, 13943; 1956, 50605) автором определены константы термодинамич. диссоциации *о*-толуиловых к-т общей ф-лы  $2\text{-CH}_3\text{-4-R-6-R}'\text{-C}_6\text{H}_3\text{COOH}$  с заместителями при  $C_4$  и  $C_6$ . Перечисляются R, R', K·10<sup>6</sup>: H, H, 10,5; NO<sub>2</sub>, H, 112; H, NO<sub>2</sub>, 398; CN, H, 72,4; Cl, H, 17,8; H, Cl, 178; Br, H, 17,0; H, Br, 195; J, H, 16,2; H, J, 200; OH, H, 1,95; H, OH, 29,5; CH<sub>3</sub>O, H, 2,88; H, CH<sub>3</sub>O, 34,7; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, H, 2,88; H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 30,9; NH<sub>2</sub>, H, 0,68; H, NH<sub>2</sub>, 18,7; CH<sub>3</sub>CONH, H, 7,59; H, CH<sub>3</sub>CONH, 52,5. Вычисленные по ур-нию Хамметта значения  $\sigma$  для этих к-т значительно отклоняются от эксперим. данных. К-ты с заместителями при  $C_6$  сильнее, чем соответствующие изомеры с заместителями при  $C_4$  и  $C_4$ . В. Р.

71564. Оценка индуктивных и резонансных эффектов по реакционной способности. I. Скорости гидролиза ацеталей неспряженных альдегидов и кетонов. Кри-вой, Тафт (The evaluation of inductive and resonance effects on reactivity. I. Hydrolysis rates of acetals of non-conjugated aldehydes and ketones. Kreevoy Maurice M., Taft Robert W., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5590—5595 (англ.))

С помощью спектрофотометрич. и dilatометрич. (в случае формаль) измерений определены значения бимолекулярных констант скорости  $k$  кислотно-катализируемого гидролиза 24 кеталей и ацеталей с общей ф-лой  $RR'C(OC_2H_5)_2$  в 49,6%-ном *р*-ре диоксана в воде при 25°. Изменения значений  $k$  в зависимости от R и R' в пределах от  $k = 7,52 \cdot 10^2$  в случае ацетона (I) до  $k = 1,03 \cdot 10^{-5}$  (R =  $ClCH_2$ , R' = H) удовлетворительно описываются ур-нием  $\lg(k/k_0) = (\Sigma\sigma^*)\rho^* + (\Delta n)k(1)$ , где  $k$  — константа скорости гидролиза данного кетала или ацетала,  $k_0$  — относится к выбранному в качестве стандарта I,  $\Sigma\sigma^*$  — сумма констант  $\sigma^*$ , характеризую-

ших группы R и R' и измеряющих полярный эффект группы,  $\rho^* = -3,6$  — характеризует относительную восприимчивость данного вида р-ций влиянию полярного эффекта заместителей,  $\Delta\mu$  — разность между числом  $\alpha$ -H-атомов в группах R и R' и соответствующей величиной для I, равной 6;  $h = 0,54$  — константа, учитывающая стабилизацию переходного состояния р-ции за счет гиперконъюгации одного  $\alpha$ -H-атома. Значения  $h$  и  $\rho^*$  определены экспериментально, константы  $\sigma^*$  были определены ранее (РЖХим, 1956, 412) из кинетич. данных для гидролиза эфиров. Удовлетворительное выполнение ур-ния (1) в случае большого числа кеталей и ацеталей рассматривается как доказательство возможности разделения изменений свободной энергии активации на независимые переменные, учитывающие полярный ( $\Sigma\sigma^*$ )  $\rho^*$  и гиперконъюгационный ( $h(\Delta\mu)$ ) эффекты групп R и R'. Это разделение было произведено в предположении, что стерич. изменениями при переходе молекулы  $RR'C(OC_2H_5)_2$  в переходное состояние можно пренебречь, невыполнением этого условия в случае  $R = CH_3$  и  $R' = neo-C_6H_{11}$  объясняется повышенная по сравнению с предсказываемой ур-нием (1) реакционная способность метилнеопентилкетала и незначительные отклонения от ур-ния (1) в других случаях алифатич. R и R'. При  $R = C_6H_5CH=CH$ ,  $C_6H_5$  и  $CH_3CH=CH$  ур-ние (1) не выполняется, что объясняется отсутствием в нем членов, учитывающих конъюгационный эффект. В случае алкилзаместителей реактивность меняется в незначительных пределах вследствие приблизительно уравновешивания индуктивного и гиперконъюгационного эффектов. Предполагается, что определяющей скоростью р-ции стадий является распад протонированной молекулы кетала на молекулу спирта и карбониевый ион типа  $(RR'C \rightleftharpoons OC_2H_5)^+$ , быстро реагирующий с водой.

**71565. Соседство атомов углерода и водорода. XVII. Пинаколиновая перегруппировка. Сольволиз 2-метокси-2-фенилэтила и других родственных галогенидов. Уинстейн, Инграм (Neighboring carbon and hydrogen. XVII. The pinacol rearrangement. Solvolysis of 2-methoxy-2-phenylethyl and related halides. Winstein S., Ingraham L. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 7, 1738—1743 (англ.)**

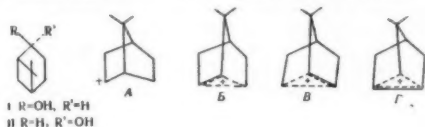


Рассмотрены различные конкурирующие и определяющие скорость процессы в пинаколиновой перегруппировке (ПП) органич. галогенидов: с участием функциональной группы ( $\Delta^G$ ), с участием H ( $\Delta^H$ ), с участием алкокси-аниона ( $\Delta^{O^-}$ ) и сольволиз без содействия соседней группы при действии р-рителя (S). Конкуренция между  $\Delta^G$ ,  $\Delta^H$ ,  $O^-$  и S рассматривается авторами как разность относительных движущих сил:  $L_R - L_G = RT \cdot \ln(k\Delta^R/k\Delta^G)$ , где  $L_R = RT \ln(k\Delta^R/k_C)$ ,  $L_G = RT \cdot \ln(k\Delta_G/k_C)$ ;  $k_C$  — скорость ионизации, соответствующая отсутствию участия соседних атомов и ковалентной сольватации. Если R постоянно и G изменяется, то  $L_R$  падает в порядке  $HO, CH_3O > F > Cl > Br > J$ . В процессе  $\Delta^G$   $L_G$  уменьшается в порядке  $RS > J > Br > OR > Cl$ . Отсюда  $k\Delta^R/k\Delta^G$  стремится следовать по-

рядку:  $HO, CH_3O > Cl > Br > J$  и  $CH_3O > CH_3S$ . Показано, что в случае ПП 2-метокси-2-фенилэтилоксида (I) и 2-иод-1-фенилэтанола (II) при действии серебряных солей, преобладающим является  $\Delta^R$ -процесс ( $R = C_6H_5$ ). Полученный результат отличается от описанного ранее (см. РЖХим, 1955, 23587) случая перегруппировки алифатич. аналогов, в котором  $\Delta^{OR}$ -процесс преобладает над  $\Delta^R$  ( $R = CH_3$ ). В ПП 2-метокси-1-фенилэтилбромида (III) и 2-окси-1-фенилэтилоксида (IV) преобладает процесс S, при действии  $AgNO_3$  в водно-диоксановом р-ре в присутствии  $CaCO_3$  образуется  $C_6H_5CH_2CHO$  (V) с выходом 55%, т. кип. 90—92°/20 мм,  $n_D^{25} 1,5238$ . Показано, что в условиях опыта 2-метокси-1-фенилэтанол (VI), 2-метокси-2-фенилэтанол (VII) и  $\beta$ -метоксистерол (VIII) не образуют V, что исключает, по мнению авторов, S-и  $\Delta^{OCH_2}$ -механизмы. Метанолиз I в присутствии  $Ag_2O$  приводит к диметилацеталу V (IX) (57%, т. кип. 107—107,5°/20 мм,  $n_D^{25} 1,4943$ ,  $d_4^{25} 1,4922$ ). Гидролиз II (водн. диоксан,  $AgNO_3$ ) дает V (52%, выделен в виде бисульфитного производного). При аналогичных условиях окись стирола (X) и 1,2-диоксифенилэтана (XI) не изменяются. IV при гидролизе в водно-диоксановом р-ре ( $AgNO_3, NaHCO_3$ ) образует V (27%) и XI (45%). Показано, что в эдх условиях X не изменяется. Метанолиз IV в присутствии  $AgNO_3$  и  $NaHCO_3$  приводит к образованию VII (59,5%, т. кип. 120—125°/18 мм); 3,5-динитробензоат, т. пл. 98,6° (и смолы, соответствующей образованию 25% V). При взаимодействии VI с  $PBr_3$  в присутствии  $C_6H_5N(CH_3)_2$  получен III (32%, т. кип. 88—92°/1 мм,  $n_D^{25} 1,5480$ ,  $d_4^{25} 1,332$ ). В результате метанолиза III ( $AgNO_3, NaHCO_3$ ) происходит образование IX и, по-видимому, 1,2-диметоксифенилэтана (т. кип. 108—109°/20 мм,  $n_D^{25} 1,4943$ ). I отщепляет HJ под действием метилата Na с образованием  $\alpha$ -метоксистерола (95%, т. кип. 85—89°/20 мм,  $n_D^{25} 1,5434$ ,  $n_D^{25} 1,5410$ ). Метанолиз X ( $H_2SO_4$ ) приводит к получению VII (66%, т. кип. 120—123°/18 мм,  $n_D^{25} 1,5172$ ,  $d_4^{25} 1,0602$ ; 3,5-динитробензоат, т. пл. 98,0—98,5°; ацетат, т. кип. 138—139°/20 мм,  $n_D^{25} 1,4928$ ,  $d_4^{25} 1,0659$ ). VII был также получен в результате восстановления  $C_6H_5CH(ONCH_3)COOCH_3$  при помощи  $LiAlH_4$ . В продуктах метанолиза X ( $NaOCH_3$ ) идентифицированы VII и VI (суммарный выход 76%). После отделения VII при помощи фталевого ангидрида получен чистый VI (75% от веса смеси, т. кип. 126—127°/18 мм,  $n_D^{25} 1,5185$ ,  $d_4^{25} 1,061$ ; 3,5-динитробензоат, т. пл. 117°). Сообщение XVI см. РЖХим, 1956, 64198.

**71566. Соседство атомов углерода и водорода. XVIII. Сольволиз нопинил- $\beta$ -бромбензолсульфонатов. Уинстейн, Хольнесе (Neighboring carbon and hydrogen. XVIII. Solvolysis of the nopinyl  $\beta$ -bromobenzenesulfonates. Winstein S., Holness N. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 11, 3054—3061 (англ.)** Синтезированы диастереоизомерные  $\alpha$ - и  $\beta$ -нопинолы (I и II) с изопропилиденовой и гидроксильной группами в *цис*- и *транс*-положениях соответственно. С этой целью  $\beta$ -пинен окислен  $KMnO_4$  в нопинон (III), из которого восстановлением посредством  $LiAlH_4$  в сухом эфире получен I, т. пл. 101,5—102° (из  $C_5H_{12}$  и этилацетат),  $[\alpha]_D - 5,55^\circ$  (в эф.). Эфиры I: кислый фталат, т. пл. 131—131,5° (из  $C_5H_{12}$  и этилацетат),  $[\alpha]_D - 47,5^\circ$  (в эф.); ацетат, т. кип. 107°/18 мм,  $n_D^{25} 1,4627$ ;  $\beta$ -бромбензолсульфонат I (IV), т. пл. 93—94°,  $[\alpha]_D - 6,58^\circ$ . II получен восстановлением III действием изопропила алюминия в изопропиловом спирте, т. пл. 37—37,5°,  $[\alpha]_D - 18,87^\circ$ . Эфиры II: кислый фталат, т. пл. 155,8—156,2°,  $[\alpha]_D + 4,42^\circ$ ;  $\beta$ -бромбензолсульфонат II (V), т. пл. 98,5—99,5° (из  $C_5H_{12}$ ). В связи с выяснением при-

роды и поведения промежуточных ионов карбония изучен сольволиз IV и V в воде, ацетоне с  $\text{CaCO}_3$ . При сольволизе получены следы апоциклена,  $72 \pm 4\%$  апоизо-борнеола (VI) с высокой оптич. активностью,  $26 \pm 5\%$ , рацемич.  $\beta$ -фенхизокамфорола (VII) и несколько процентов  $\alpha$ -изокамфенилола (VIII). Заметных кол-в нортерпинеола или эндибициклич. спиртов не найдено. Состав продуктов и скорость сольволиза показывают, что ускорение ионизации за счет участия соседних групп



(«anchimeric acceleration») в лучшем случае невелико и что миграция мигрирующей группы идет до конца, причем образуется перегруппированный ион карбония типа A, который немедленно изомеризуется в более стабильный, «мостиковый» ион B. Из этого иона образуются оптически активные VI и VIII. В результате перемещения водорода из B образуются ионы типа B и Г. Из Г образуется неактивный VIII и энантиоморфный VI. А. К. 71567. Реакции этилениминов. V. Гидролиз. Шац.

Клапп (Reactions of ethylenimines. V. Hydrolysis. Schatz Virginia B., Clapp Leallyn B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5113—5116 (англ.) Гидролиз 2,2-диметилэтиленимина (I) с конц. HCl дает 1-хлор-2-амино-2-метилпропан (II) и 1-амино-2-метил-2-пропанол (III) в различных соотношениях в зависимости от т-ры, конц-ии к-ты, соотношения к-ты и имина. Гидролиз пикрата I водой дает 95% III, гидролиз 12 н. HCl дает 74% II и 12% 2-хлор-1-амино-2-метилпропана (IV). Авторы объясняют полученные данные тем, что образование I протекает по механизму  $S_N1$ , а II и IV по механизму  $S_N2$ . Благодаря повышенной электронной плотности у третичного углерода имина при его гидролизе образуется преимущественно II, а не IV. Вывод об образовании II по р-ции второго порядка сделан на основании 8-кратного увеличения константы скорости псевдомомолекулярной р-ции при увеличении конц-ии HCl от 1 до 6 н. Энергии активации образования II и III, рассчитанные по механизму  $S_N1$  соответственно равны 22,7 и 24,1 ккал/моль. Показано, что III и IV не являются взаимно промежуточными продуктами при их образовании в р-ции. Сообщение IV см. РЖХим, 1953, 6478. В. Л.

71568. Гидролитическое разложение эфиров азотной кислоты. Часть IV. Кислотный гидролиз и влияние изменений в нуклеофильном реагенте на  $S_N$  и  $E_{CO}$  реакции.

Бейкер, Нил (Hydrolytic decomposition of esters of nitric acid. Part IV. Acid hydrolysis, and the effects of change in the nucleophilic reagent on the  $S_N$  and  $E_{CO}$  reactions. Baker John W., Neale A. I.), J. Chem. Soc., 1955, March, 608—615 (англ.)

Исследована кинетика сольволиза нитратов типа  $\text{RONO}_2$ , где R =  $\text{C}_2\text{H}_5$  (I), *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$  (II), *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9$  (III),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (IV),  $n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (V), в водн. р-рах этанола при конц-ии  $\text{RONO}_2$ , 0,03 M и т-ре 60°. Кинетически сольволиз I является мономолекулярным замещением ( $S_N1$ ), III — бимолекулярной р-цией ( $S_N2$ ), р-ции II, IV и V на грани между  $S_N1$  и  $S_N2$ . Добавление  $\text{HNO}_3$  (0,01—0,06 M), N ( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> (0,5 M), HCl (0,1 M), а также удаление выделяющейся  $\text{HNO}_3$  с помощью  $\text{CaCO}_3$  не влияет практически на скорость р-ции. Отсутствие катализа к-тами в случае  $\text{RONO}_2$  (в отличие от эфиров карбоновых к-т) объясняется более низкой основностью нитратов. Р-ции элиминирования карбонильных соединений ( $E_{CO}$  и  $E_{CO2}$ ) в этих условиях не наблюдаются, что объясняется

недостаточной нуклеофильной активностью  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  для удаления Н-атома в  $\alpha$ -положении ( $\text{H}_\alpha$ ). При сольволизе IV в присутствии различных оснований наблюдается снижение скорости  $S_N2$  в ряду  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{OH}^- > n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^- > \text{CO}_3^{2-}$ , в присутствии  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  наблюдается только  $S_N1$ . Наряду с  $S_N2$  в случае IV имеет место  $E_{CO}$  2 р-ции. Для сольволиза IV в абс. спирте при 60° константа скорости  $S_N2$  р-ции ( $k \cdot 10^8$ ,  $\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$ ) составляет 0,007, в присутствии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$  21000,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}$ ; карбонильные соединения с этими реагентами не образуются. Сопоставление этих данных с полученными ранее (см. часть III, РЖХим, 1956, 18797) приводит к следующему ряду по убывающей скорости  $S_N2$  р-ции  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- > n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{N} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в той же последовательности, но более быстро убывают значения  $k(E_{CO})$ , исключение представляет ион  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ , для которого  $k(E_{CO}) = 0$ . Авторы полагают, что активность  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$  в  $S_N2$  р-ции обязана его повышенной нуклеофильности по отношению к С-атому. Для других оснований нуклеофильность к С-атому изменяется параллельно с нуклеофильностью к Н. Параметры урния Аррениуса для р-ции  $S_N2$  ( $E$  ккал/моль, lg A) в случае  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  составляют 19,3 и 9,5,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$  17,5 и 10,7. При сольволизе III в 90%-ном р-ре  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при 20° наблюдается мономолекулярная р-ция с образованием олефина и спирта. В присутствии 0,05 M  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  скорость р-ции несколько возрастает за счет солевого эффекта, в присутствии  $\text{NO}_3^-$  солевой эффект компенсируется действием иона  $\text{NO}_3^-$ , снижающего диссоциацию  $\text{III} \rightleftharpoons \text{трет-C}_4\text{H}_9^+ + \text{NO}_3^-$ . Добавление гидрохинона при р-ции IV в присутствии 0,037 КОН снижает  $E_{CO}$ , что объясняется заменой  $\text{OH}^-$  слабым нуклеофильным агентом — анионом хинола. И. М.

71569. Гидролитическое разложение эфиров азотной кислоты. Часть V. Влияние структурных изменений в аральфилнитратах на  $S_N$  и  $E_{CO}$  реакции. Бейкер, Хеггс (Hydrolytic decomposition of esters of nitric acid. Part V. The effects of structural changes in aralphyl nitrates on the  $S_N$  and  $E_{CO}$  reactions. Baker John W., Hegggs T. G.), J. Chem. Soc., 1955, March, 616—630 (англ.) Исследовано сольволич. и шел. разложение нитратов *о*-, *м*-, *п*-нитробензила (I, II, III), *п*-сромбензила (IV), бензила (V), *п*-метилбензила (VI), *п*-метоксibenзила (VII), дифенилметила (VIII), 1- и 2-фенилэтила (IX, X) в водн. р-рах этанола в интервале 30—90° с помощью амперометрич. титрования, колориметрич. измерений и весовых определений образующихся альдегидов. Из полученных значений констант скорости сольволиза ( $k_1$ ,  $\text{сек}^{-1}$ ) вычислены соответствующие значения констант для  $S_N$ ,  $E_{CO}$  2 и, в случае элиминации олефиновых,  $E2$  р-ции. Значения  $k_1$  возрастают в порядке  $\text{III} < \text{II} < \text{IV} < \text{V} < \text{VI} < \text{IX} < \text{VII} < \text{VIII}$ , что объясняется ростом способности к высвобождению электронов замещающими группами в том же ряду. Значения  $E$  (ккал/моль) колеблются в пределах 22,8—24,5, мало изменяясь с природой R в  $\text{RONO}_2$  и составом р-рителя. Значения lg A составляют 8,6—10,8 в случае II, III, IV, V, X и 12,5—14,2 для VI, VII, VIII, IX, псышаясь с ростом содержания воды в р-ре. Скорость р-ции в случае I, II, III, IV, V возрастает с конц-ией  $\text{OH}^-$  в соответствии с  $S_N2$ -механизмом, в случае VI наблюдается  $S_N2$  р-ция в 90%-ном р-ре  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $S_N1$  в 60%-ном р-ре. Р-ция VII, VIII, IX подчиняется  $S_N1$ -механизму. Р-ции элиминации карбо-



нильных соединений протекают исключительно по бимолекулярному механизму  $E_{CO}2$ . Значения  $k(E_{CO}2)$  снижаются в следующем ряду:  $III > I > II > IV > VIII > V > VI > VII > IX > X$ , та же последовательность установлена в отношении склонности этих соединений к р-ции элиминации. Полученные результаты объясняются облегчением  $E_{CO}2$  р-ции за счет сопряжения ароматич. группы с образующейся СО-группой и усилением кислотной силы нитропсевдокислот за счет электронно-притягивающих групп в кольце. Значение  $E$  для р-ции  $E_{CO}2$  составляют в среднем 20–21 ккал/моль, возрастающая в последовательности  $III < II < V < VI$ ; одновременно с ростом  $E$  в этом ряду уменьшаются значения  $\lg A$ . Установлено, что скорость элиминации стирола при р-ции X выше, чем при р-ции IX. И. М.

**71570. Кинетика гидролиза фталимидов в буферной среде (полярграфическое определение). Тируфле, Ле Трун** (Cinétique de l'hydrolyse des phthalimides en milieu tampon (dosage polarographique). Tirouillet Jean, Le Trouit Emile), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 6, 1053–1055 (франц.)

Полярграфическим путем определены скорости гидролиза замещ. фталимидов  $4-XC_6H_4(CO)_2NH$ , где  $X = H$  (I),  $NH_2$  (II),  $NO_2$  (III),  $Cl$  (IV),  $Br$  (V). Измерения сделаны в 10%-ном р-ре спирта в воде при pH 7,91–13 и 25°. Конция фталимидов 0,001 М. Псевдоконстанта  $k_X$  выражается ур-нием  $k_X = [OH^-] \cdot \{k_{1X} [H^+] (K_X + [H^+])^{-1} + k_{2X} K_X (K_X + [H^+])^{-1}\}$ , где  $k_{1X}$  — константа скорости по отношению к недиссоциированной форме имида  $A_XH$ ,  $k_{2X}$  — константа скорости по отношению к аниону  $A_X^-$ , и  $K_X$  — константа диссоциации фталимида  $A_XH$ . Второй член всегда очень мал по сравнению с первым. При  $pH < 9$   $K_X \ll [H^+]$  и  $k_X = [OH^-] k_{1X}$ . Так как значения  $k_{1X}$  подчиняются ур-нию Хамметта,  $k_X$  также будет ему подчиняться. При  $pH > 10$ ,  $[H^+] \ll K_X$  и  $k_X = [OH^-] [H^+] (k_{1X}/K_X) = K_W (k_{1X}/K_X)$ , следовательно  $k_X$  не зависит от  $[OH^-]$ ; из ур-ния Хамметта  $\lg(k_X/k_H) = \lg(k_{1X}/k_{1H}) - \lg(K_X/K_H) = (\rho - \rho') \sigma_X$  и допуская  $\rho = \rho'$ ,  $k_X$  будет независима от X. Эти выводы объясняют ранее сделанные наблюдения. Найденные значения  $10^3 k$  (сек<sup>-1</sup>) при pH 7,91: I 0,93; II 3,03; III 10,8; IV 2,8; pH 9,11: II 4,24; III 42; IV 29,6; V 22; pH 10,21: I 46,6; II 25,4; III 67; IV 52,4; V 38,5; pH 11,94: I 61; II 79,6; III 73; IV 53,2; V 51,2; pH 13: I 85; III 73; IV 75,2; V 77,9. Значения  $k_{1X}$  л·моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup> из значений по  $k_X$  и  $K_X$ : I 11,4; II 3,72; III 175; IV 36,3. Г. П.

**71571. Кинетические исследования в области производных полициклических ароматических углеводородов. 1. Реакция сольволиза и обмена хлорметильных производных конденсированных ароматических полициклов. Фиренс, Ханнаерт, Ван-Риссельберг, Мартен** (Etudes cinétiques dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques. I. Réactions de solvolysé et d'échange de dérivés chlorométhylés d'hydrocarbures polycycliques aromatiques condensés. Fierens P. J. C., Hannaert H., Van Rysselberge J., Martin R. H.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 7, 2009–2021 (франц.)

Изучена кинетика сольволиза в смеси  $H_2O$ -НСООН-диоксан и кинетика обмена с KJ в ацетоне соединений  $RC_6H_4Cl$ , где R — фенил (I), 1- и 2-нафтил (II и III), 1-, 2-, 3-, 4- и 9-фенантрин (IV — VIII), 9-антрацил (IX), 3-пирил (X) и 10-бензантрин-1,2 (XI). Реакционноспособность сравнивалась с данными по индексам свободной валентности  $F_i$  (рассчитанными методами мезомерии и молекулярных орбит), по автополяризуемости  $\lambda_i$  и по

энергии локализации ( $E_L$ ). Найдено, что реакционная способность, в общем, тем больше, чем большими значениями показателей  $F_i$  и  $\lambda_i$  и малыми значениями  $E_L$  характеризуются соответствующие положения в углеводородах. Это объясняется связью между этими показателями и способностью остатка R к сопряжению (Coulson, Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., 1947, A192, 10), проявляющейся в большей степени в переходном, чем в начальном состоянии. Исключение составляют VII и X, скорости сольволиза которых больше ожидаемой по их способностям к сопряжению, что может быть объяснено конъюнктивным стерич. эффектом (см. РЖХим, 1955, 48337), который в случае обменной р-ции нейтрализуется антагонистич. прямым стерич. эффектом, так что при этой р-ции VII почти подчиняется общему правилу. Подтверждена непригодность метода мезомерии для расчета  $F_i$ . Найденные значения  $E$  (ккал/моль),  $\lg PZ$  и константы скорости ( $k_2$ ) обмена (в безводн. ацетоне) при 25° соответственно равны: I, 18,22; 10,07;  $5,10 \cdot 10^{-4}$ ; II, 18,95; 11,26;  $2,30 \cdot 10^{-3}$ ; III, 16,75; 9,42;  $1,36 \cdot 10^{-3}$ ; IV, 18,23; 10,79;  $2,64 \cdot 10^{-3}$ ; V, 17,52; 9,94;  $1,23 \cdot 10^{-3}$ ; VI, 17,44; 9,94;  $1,41 \cdot 10^{-3}$ ; VII, 18,20; 10,84;  $3,11 \cdot 10^{-3}$ ; VIII, 18,23; 10,79;  $2,64 \cdot 10^{-3}$ ; IX, 16,32; 10,55;  $3,81 \cdot 10^{-3}$ ; X, 17,04; 10,42;  $8,58 \cdot 10^{-3}$ ; XI 17,50; 11,27;  $2,72 \cdot 10^{-3}$ .  $E$ ,  $\lg PZ$  и константа скорости ( $k_2$ ) сольволиза в  $H_2O$  6,1%, НСООН 54,1%, диоксане 39,8% (а) и  $H_2O$  5,8%, НСООН 34,0% и диоксане 60,2% (б): I, а, 22,1; 8,61;  $2,46 \cdot 10^{-4}$ ; II, а, 24,58; 11,77;  $5,54 \cdot 10^{-7}$ ; б, 23,15; 9,67;  $4,93 \cdot 10^{-4}$ ; III, а, 24,48; 10,86;  $8,06 \cdot 10^{-8}$ ; IV, а, 26,52; 13,07;  $4,17 \cdot 10^{-7}$ ; б, 23,97; 10,08;  $3,17 \cdot 10^{-8}$ ; V, а, 24,45; 10,80;  $7,50 \cdot 10^{-8}$ ; VI, а, 23,13; 10,51;  $3,52 \cdot 10^{-7}$ ; VII, а, 25,43; 12,88;  $1,69 \cdot 10^{-6}$ ; VIII, а, 25,05; 11,82;  $2,81 \cdot 10^{-7}$ ; б, 23,72; 10,04;  $4,41 \cdot 10^{-8}$ ; IX, б, 10,24; 3,35;  $1,45 \cdot 10^{-5}$ ; X, б, 17,82; 8,61;  $3,48 \cdot 10^{-5}$ ; XI, б, 16,22; 7,55;  $4,51 \cdot 10^{-8}$ . III получен из 2-бромметилнафталина р-цией с уксуснокислым калием, гидролизом полученного ацетата и действием  $SOCl_2$  на образовавшийся 2-оксиметилнафталин, т. пл. 48° (из петр. эф.). IX синтезирован впервые формилированием антрацена, восстановлением полученного 9-антралидегида (кипячением эфир. р-ра 6 час. с  $LiAlH_4$ ) и действием  $PCl_5$  на 9-оксиметилантрацен; желтые иглы, выход 55%, т. пл. 135°. Аналогично пирен дает 3-оксиметилпирен, из которого действием безводн. HCl получают X, т. пл. 126° (из бzl.). XI получен хлорметилированием 1,2-бензантрацена. Получение производных фенантрена см. РЖХим, 1956, 39567. Г. П.

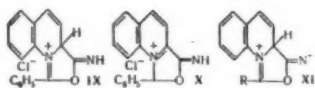
**71572. Кинетические исследования в области производных полициклических ароматических углеводородов. II. Щелочной гидролиз сложных эфиров. Адаи-Брие, Фиренс, Мартен** (Etudes cinétiques dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques. II. Hydrolyse basique d'esters carboxyliques. Adam-Briers M., m-me Fierens P. J. C., Martin R. H.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 7, 2021–2026 (франц.)

Изучена кинетика гидролиза (спирт. р-ром NaOH) эфиров  $RCOOC_2H_5$ , где R — бензил (I), 1- и 2-нафтил (II и III), 2-, 3-, и 9-фенантрин (VI, V и VII) и 9-антрали (VII). За исключением I, скорости р-ции падают с ростом индекса свободной валентности  $F_i$  и автополяризуемости  $\lambda_i$  и с уменьшением энергии локализации  $E_L$  для положения i в R—H. Это отношение обратно тому, что найдено для р-ции хлорметильных производных (см. пред. реф.). Оно объясняется тем, что способность остатка R к сопряжению проявляется в этих р-циях больше в начальном, чем в переходном состоянии. I по своему положению выпадает из общей схемы. Это обстоятельство, а также изменение энтропии активации от одного эфира к другому указывают на роль других факторов, в частности стерич., в определении реакционной способности.

$E$ ,  $lg PZ$  и  $k_2$  соответственно равны: I 17,7; 9,8; 6,60-10<sup>-4</sup>; II 16,8; 8,91; 3,39-10<sup>-4</sup>; 16,0; 8,8; 1,05-10<sup>-4</sup>; III 17,6; 9,9; 1,00-10<sup>-3</sup>; IV 18,0; 10,23; 1,07-10<sup>-3</sup>; V 16,0; 8,50; 5,64-10<sup>-4</sup>; VI 20,7; 10,1; 8,73-10<sup>-4</sup>. VII получен кипячением 1 г 9-антраценкарбоновой к-ты с 3 мл  $SOCl_2$  и 20 мл безводн. бензола (3 часа) и последующим кипячением хлорангидрида с абс. спиртом (2 часа), выход 50%, т. пл. 102° (из петр. эф.). Остальные соединения синтезированы общепринятыми методами. Г. П.

71573. Механизм кислотно-катализируемого гидролиза соединений Рейсберга. Кобб, Мак-Юэн (Mechanism of the acid-catalyzed hydrolysis of Reissert compounds. Cobb R. Lynn, McEwen William E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5042-5048 (англ.).

Исследована возможность участия хинальдонитрила (I) и 1-бензил-1,2-дигидрохинальдкарбоксамид (II) в качестве промежуточных продуктов при кислотном гидролизе 1-бензил-1,2-дигидрохинальдонитрила (III). При гидролизе III в насыщ. HCl этаноле образуется бензальдегид (VII), 1,2-дигидрохинолин- $\alpha$ -карбоновая к-та (V), амид V (VI) и этиловый эфир V, в конц. волн. р-ре HCl при гидролизе III образуются IV, V, VI и бензонихинальд (VII), I при этих опытах не выделен. При гидролизе I в смеси I с III образуется V и VI, соответственно II и 39% I при этом остаются без изменений, что рассматривается как факт, исключающий участие I в качестве промежуточного продукта при гидролизе III. При нагревании II, а также 3-ацетил-1,2-дигидрохинальда (VIII) в конц. р-ре HCl образование IV не имеет места, что свидетельствует о том, что гидролиз III не протекает через образование II. Взаимодействие III с сухим HCl в безводн.  $CHCl_3$  приводит к образованию желтого в-ва, образующего при гидролизе IV, V и VI. В безводн.  $C_6H_6$  при р-ции III с HCl образуется красный осадок, гидролиз которого в слабых кислотных и щел. условиях приводит к образованию IV и VI. При взаимодействии III с HCl в среде IV образуется смесь VII с 2-(2-хинолил)-4,5-дифенилсказола. Предполагается, что первым актом при гидролизе III является присоединение HCl к III с образованием (IX), перегруппировывающегося путем отщепления и последующего присоединения HCl в соединении (X), которое присоединяет воду по C=NH-связи и затем распадается на HCl, IV и VI. Образование VII объясняется последовательностью р-ций, включающих присоединение IV к IX или продукту дегидрохлорирования IX, ряд внутримолекулярных перегруппировок и гидролиз амидной группы. Авторы полагают, что причиной исчезновения специфических частот CN-группы в ИК-спектре различных соединений Рейсберга является взаимодействие CO- и CN-групп типа (XI). II приготовлен при медленном прибавлении 30%-ной  $H_2O_2$  к р-ру III в ацетоне в присутствии  $NaHCO_3$ , выход 65%,



т. пл. 169,5° (из абс. сп.). Для доказательства строения II дегидратацией над  $P_2O_5$  в присутствии триэтиламина превращен в III. При гидрировании II над окисью платины получен 1-бензил-1,2,3,4-тетрагидрохинальдкарбоксамид (XII), свойства которого идентичны свойствам XII, полученного амидированием метил-1,2,3,4-тетрагидрохинальда. VIII получен аммонолизом метил-3-ацетил-1,2-дигидрохинальда с последующим бензоилированием полученного амида бензоилхлоридом в горячем  $C_6H_6$ . И. М.

71574. Реакция хлористого тионила с аллиловыми спиртами. Казеро, Деннис, Де-Вулф, Янг (The reaction of thionyl chloride with allylic alcohols. Caserio Frederick F., Dennis Gerald

E., De Wolf Robert H., Young William G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 4182-4183 (англ.).

При взаимодействии аллиловых спиртов с  $SOCl_2$  (I) без р-рителя всегда получается смесь изомерных хлоридов. Однако в разб. эфир. р-ре, где выделяющийся HCl не активен, получаются полностью изомеризованные продукты. Из  $CH_3CH=CHCH_2OH$  получается 99%  $CH_3CH=CHCH_2Cl$ , а из  $CH_3CH=CHCH(OH)CH_3$  получается 100%  $CH_3CH=CHCH_2Cl$ . Из  $C_6H_5CH=CHCH_2OH$  (II) при проведении р-ции в 0,1 М эфир. р-ре (+0,1 моля I) образуется 100%  $C_6H_5CH=CHCH_2Cl$  (III). В 1 М эфир. р-ре II (+1 моль I) получается смесь из 60% III и 40%  $C_6H_5CH=CHCH_2Cl$ . (-)-*транс*- $CH_3CH=CHCH(OH)CH_3$  дает 100% (-)-*транс*- $CH_3CH=CHCH_2Cl$ . Р-ция с сохранением конфигурации протекает по механизму  $S_N2$  либо через одностадийный процесс одновременной перегруппировки-замещения, либо через ионизацию с образованием ионной пары карбоний-хлорсульфат. Р. К.

71575. Дегалондирование *цис*- и *транс*-1,2-дигалоидоциклогексанов, промотирование иодом. Горнинг, Эспы (The iodide ion-promoted dehalogenation of *cis*- and *trans*-1,2-dihalocyclohexanes, Goering Harlan L., Espy Herbert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5023-5026 (англ.).

Изучена кинетика дегалондирования *цис*- и *транс*-1,2-дигалоидоциклогексанов (I) под влиянием  $KJ$  в 99%-ном  $CH_3OH$ , протекающая по схеме  $RCHXCHXR + 3J^- \rightarrow RCH=CHR + 2X^- + J_2$ . Значение  $k_2$  р-ций дегалондирования уменьшается со временем, что, повидимому, объясняется побочной р-цией, в которой расходуется часть  $J_2$ . Скорость дегалондирования мало зависит от присутствия воды. Дегалондирование *транс*-1,2-дибромциклогексана (II) является р-цией 1-го порядка по отношению к  $J^-$ , скорость дегалондирования *цис*-1,2-дибромциклогексана (III) соответствует р-ции 2-го порядка, а скорость замещения  $Br$  на  $J$  в 1-бромциклогексане — р-ции 1-го порядка в отношении обоих реагентов. При 80 и 100° II дебромруется в 11,5 раз быстрее, чем III, в то время как *транс*- (IV) и *цис*-1-бромхлор-2-хлорциклогексан (V) дегалондируются примерно с одинаковой скоростью. Скорость дегалондирования *транс*- и *цис*-1,2-дихлорциклогексанов, вероятно, также примерно одинакова. В то же время II дегалондируется в 38 раз быстрее, чем IV, а III — в 2,5 раза быстрее, чем V. Полученные данные указывают на то, что дегалондирование *цис*-I совершается в две стадии: 1) один из галоидных атомов обменивается на  $J$  по р-ции  $S_N2$ , сопровождающейся обращением конфигурации, причем продукт р-ции обмена — *транс*-1-иод-2-галоидоциклогексан (VII) образуется в диаксиальной форме; 2) под влиянием  $J^-$  VII претерпевает *транс*-элиминирование. Общая скорость р-ции определяется 1-й стадией. Получены следующие значения  $E_{акт}$  ккал,  $S_{акт}$  энтр. ед.: V. 25,4, —16,3; IV. 26,9—12,3; III. 25,4, —14,6; II. 25,1, —10,3; II. 25,5, —9,2; бромциклогексан, 26,9, —5,7. Л. Б.

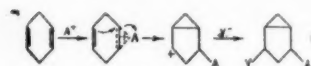
71576. Стереохимия дебромирования *мезо*-1,2-дибром-1,2-дидеутерэтана иод-ионами. Шуберт, Рабинович, Седли (The stereochemistry of the debromination of *meso*-1,2-dibromo-1,2-dideuteroethane by iodide ion. Schubert W. M., Steadly Harvey, Rabinovitch B. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5755 (англ.).

*Мезо*-1,2-дибром-1,2-дидеутерэтан (I) реагирует с  $KJ$  в 90%-ном  $CH_3OH$ , образуя *цис*-1,2-дидеутерэтан (*цис*-II). Кажущееся *цис*-элиминирование объясняется тем, что I первоначально реагирует с  $KJ$  по механизму  $S_N2$  (с обращением конфигурации), образуя 1-бром-1-иодпроизводное, которое затем подвергается нормаль-

ному транс-элиминированию. Транс-II в условиях опыта практически не изомеризуется в цис-II. Л. Б.

71577. Реакции циклогексидена-1,4 с электрофильными реагентами. Тамелен (The reaction of cyclohexadiene-1,4 with electrophilic reagents. Tamelen Eugene E. van), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 6, 1704—1706 (англ.)

Проведена попытка образования трехчленного цикла в циклогексановом кольце при действии электрофильного реагента на циклогексиден-1,4



(I). Основываясь на положениях так называемого «гомоллильного резонанса» (см. РЖХим, 1956, 64198) автор предполагал, что р-ции пойдет по указанной схеме. Однако продукт р-ции I с  $C_6H_5COOAg$  и  $J_2$  (РЖХим, 1956, 35823) легко окислялся пербензойной и периодной к-тами и имел  $\lambda_{\text{макс}}$  3,31—3,33 м. При каталитич. восстановлении над 10% Pd/C он поглощал 1 моль  $H_2$ , образуя транс-циклогександиол-1,2-дibenzoат (т. пл. 92—93,5°), на основании полученных данных автор делает вывод, что продукт взаимодействия имеет этиленовую связь и 1,2-гликольную структуру, являясь дибензоатом циклогексен-4-диола-1,2. Все попытки нахождения в-ва (II) ( $A=Y=O, CO, C_6H_5$ ) не удалось. При бромировании I получен 1,2-дибромциклогексен-4 (III), т. кип. 121,0—121,5°, т. пл. 35,1—35,2°,  $\lambda_{\text{макс}}$  3,31 и 6,06 м. При окислении III пербензойной к-той при 0—5° (1 месяц) выделена окись 4,5-дибромциклогексена, выход 69%. т. пл. 67,5—68,0° (из петр. эф.). Восстановлением III над 10%-ным Pd/C получен транс-1,2-дибромциклогексан, выход 23%, т. кип. 115—117°/28 мм. З. П.

71578. Количественное изучение реакционной способности кетонов и 2-хлоркетонов алициклического ряда (средней величины циклов) Кинетика присоединения синильной кислоты Муссерон, Жюльен, Фоше (Étude quantitative de la réactivité des cétones et chloro-2 cétones alicycliques (cycles moyens). Cinétique d'addition de l'acide cyanhydrique. Mousseron Max, Jullien Jean, Fauché Paul), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 15, 958—960 (франц.)

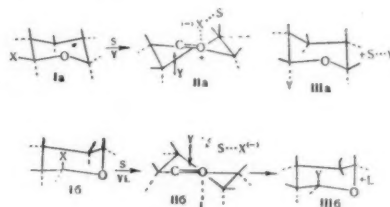
Изучены скорости бимолекулярной р-ции присоединения HCN (см. след. реф.) к ацетону (I), циклопентанону (II), циклогексанону (III) и циклогептанону (IV), а также к их монохлорзамещ. (для II, III и IV в положении 2). Р-ция проводилась в смеси воды и  $C_2H_5OH$  (1:1) в присутствии буфера:  $CH_3COONa$  (0,036) и  $CH_3COOH$  (0,16). Еккал.-моль<sup>-1</sup> и lgB соответственно равны: для I 17,7, 10,4; II 19,5, 11,8; III 13,4, 8,4; IV 14,8, 8,5;  $ClCH_2COCH_3$ , 13,9, 9,7; 2-хлор-II, 11,5, 7,4; 2-хлор-III, 16,5, 11,9; 2-хлор-IV, 13,8, 8,9. III имеет значительно большую скорость присоединения HCN, чем I, II и IV. Для 2-хлор-III превышение скорости р-ции выражено менее резко. К мало изменяется в зависимости от изменения значений температурных коэфф. Явление так называемого «циклогексанового превышения скорости» объясняется авторами возможностью образования большого числа «кресловидных» структур в случае циангидрина III, чем в случае циангидринов II и IV, и увеличение степеней свободы в первом случае. В. А.

71579. Количественное исследование реакционной способности некоторых кетонов и ациклических 2-хлоркетонов. Кинетика присоединения синильной кислоты. Муссерон, Жюльен, Фоше (Étude quantitative de la réactivité de certaines cétones et chloro-2 cétones acycliques. Cinétique d'addition de l'acide cyanhydrique. Mousseron Max, Jullien Jean, Fauché Paul), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 14, 886—888 (франц.)

Изучено образование циангидринов из кетонов и  $\alpha$ -хлоркетонов (ХК) в 0,1 н. водно-спирт. (1:1) р-рах, содержащих ацетатный буфер. Константы  $k$  вычислялись по первым 10% превращения. Скорости р-ции у кетонов мало отличаются между собой за исключением ди-трет-бутилкетона, где  $k$  очень мало из-за стерич. препятствий. Вступление в  $\alpha$ -положение атома хлора ускоряет р-цию в 100—200 раз. Значение  $E$  и lgB у разных кетонов сильно различаются между собой, в то время как  $k$  довольно постоянны в группах кетонов и ХК благодаря взаимной компенсации  $E$  и lgB. Наблюдаемые явления объясняются с помощью индуктивных эффектов, гиперконъюгации и стерич. влияний. Значения  $k \cdot 10^4$  г.-моль<sup>-1</sup> л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup> (при 10°), а также  $E$  ккал/г.-моль и lgB равны:  $(CH_3)_2CO$ , 6,0, 17,7, 10,4;  $(C_2H_5)_2CO$ , 8,5, 14,7, 8,3;  $(изо-C_3H_7)_2CO$ , 4,4, 12,7, 6,5;  $(трет-C_4H_9)_2CO$ , <0,2, —;  $CH_3COCH_2Cl$ , 780, 13,9, 9,7;  $C_6H_5COCHCl$   $C_6H_5$ , 1300, 12,8, 9,0;  $(CH_3)_2CHCOC-Cl$   $(CH_3)_2$  <15, —;  $(n-C_3H_7)_2CO$ , 4,1, 15,6, 8,7;  $(n-C_4H_9)_2CO$ , 6,7, 14,0, 7,6;  $n-C_3H_7COCCHClC_2H_5$ , 600, 9,9, 6,4;  $n-C_4H_9COCCHCl$   $C_2H_5$ , 1400, 8,9, 6,0;  $CH_3COCH(CH_3)_2$ , 26, 11,9, 6,6,  $CH_3COC(CH_3)_3$ , 5,1, 13,7, 7,3. Г. П.

71580. О механизме замещения  $C_{(1)}$ -атома пираноз и их производных. Хубер (Über den Mechanismus der Substitutionen am C-Atom 1 von Pyranosen und ihren Derivaten. Huber G.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 5, 1224—1237 (нем.) Исправления (Errata) 1955, 38, № 6, 1660

Для объяснения зависимости стабильности  $C_{(1)}$ -заместителей пираноз (I) и положения  $\alpha$ ,  $\beta$ -изомерного равновесия от конфигурации выдвигается механизм катализируемого к-тами сольволиза и изомеризации, согласно которому I и производные типа I могут существовать в 2 конформациях (Ia) и (Ib) и способны ионизироваться в полукресловидные конформации (аналогичные циклогексену) (IIa и IIb). Стабилизация ионов происходит либо внутримолекулярно — образованием ионной пары при частичной диссоциации связи  $X-C_{(1)}$  (ряд а), либо межмолекулярно — сольватацией при полной диссоциации  $X-C_{(1)}$  (ряд б). Р-ции I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  (III) происходят тем легче, чем меньше при этом изменение конформации. В случае а наименьшее изменение конфор-



мации происходит при горизонтальном сдвиге экваториальных X по направлению к иону окисния (Ia  $\rightarrow$  IIa). Случай б благоприятствует отщеплению аксиальных X с присоединением р-рителя (L) в транс-положении вертикально к O. Энергетически IIa более вероятен, чем IIb, следовательно, когда возможно образование ионной пары (при X — галоген, алкокси или O — ацил), р-ция, вероятно, пойдет по пути а; при X — углеводная, O — енильная, либо O — фенильная группа, более вероятен механизм б. Катализируемая к-тами изомеризация должна почти всегда следовать по пути а. Для определения равновесия между двумя изомерными формами наибольшее значение имеют заместители R у атомов  $C_{(3)}$  и  $C_{(4)}$ , причем влияние первых особенно в аксиальном положении [несколько больше. Меньше R у



$C_{(2)}$  и  $C_{(5)}$  объясняется малым различием между квазиэкваториальными и квазиаксиальными положениями; однако они могут стать решающими при разной конформации у  $C_{(3)}$  и  $C_{(4)}$ . Ввиду того, что при I → II (а или б) R у  $C_{(2)}$  и  $C_{(5)}$  меняют конфигурацию, увеличение размеров R приводит к уменьшению реакционной способности  $C_{(1)}$ . Увеличение R у  $C_{(4)}$  препятствует образованию ионов, а у  $C_{(3)}$  — р-ции замещения. Кроме конформации, большую роль играет электростатич. экранирование нуклеофильных групп, в результате чего имеет место внутримолекулярная конкуренция, снижающая скорость сольволиза. Отсюда вытекает, что скорость ионизации X уменьшится с увеличением основности R. Данные представления, согласно автору, могут быть также перенесены на р-ции присоединения к гликолям и эпоксипроизводным (ангидрид Бриггса). Выдвинутый механизм подтверждается на ряде примеров, взятых из литературы. Исключение составляет только пентацетат D-идозы, у которого вместо ожидаемой 1,2-цис-β-D-, более стабильной оказалась 1,2-транс-α-D-конформация. Г. П.

71581. Исследования нуклеофильного замещения в ароматическом ядре. Часть IV. Относительная нуклеофильная активность обычных реагентов. Беван, Херст (Studies in aromatic nucleophilic substitution. Part IV. Relative nucleophilic powers of common reagents. Bevan C. W. L., Hirst J.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 254—260 (англ.)

Исследована нуклеофильная активность (реакционная способность) по отношению к замещению галогена (F, Cl) в ароматич. соединениях (пикрилхлориде, п-фторнитробензоле) действием следующих нуклеофильных агентов:  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (I),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$  (II),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  (III),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (IV),  $\text{H}_2\text{O}$  (V),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  (VI). Значения  $k_2$  (л·моль<sup>-1</sup>·сек.<sup>-1</sup>), полученные экстраполяцией для р-ции с п-фторнитробензолом при 25°, для: I,  $1,80 \cdot 10^{-4}$ ; II,  $1,68 \cdot 10^{-4}$ ; III,  $\sim 10^{-6}$ ; IV,  $1,56 \cdot 10^{-8}$ ; V,  $5,23 \cdot 10^{-12}$ ; Cl<sup>-</sup>,  $1,71 \cdot 10^{-14}$ ; VI,  $1,74 \cdot 10^{-17}$ . По этим данным II имеет почти такую же активность, что и I; однако при замещении у алифатич. атома C II активнее I в 1000 раз (РЖХим, 1956, 12423). Почти одинаковая активность II в сравнении с I в р-циях замещения находится в противоречии с тем, что I является значительно более сильным основанием, чем II (рK<sub>A</sub> для соответствующих к-т равны 16,7 и 11,6). Это противоречие объяснено большей поляризуемостью II в сравнении с I и способностью II образовывать дополнительные связи с большими межъядерными расстояниями, чем у I, что вызывает понижение энергии переходного состояния и большую активность в р-циях с алифатич. соединениями. При ароматич. замещении для образования дополнительных связей в переходном состоянии, I и II должны приблизиться на расстояния, соответствующие тетраэдрич. связям; таким образом II теряет свое преимущество в способности образовывать дополнительные связи с увеличенным межъядерным расстоянием, что вызывает выравнивание активности обоих ионов. При изучении р-ции обмена Cl<sup>-</sup> с пикрилхлоридом (VII) найдено, что происходит медленно метанолиз и конечным продуктом является пириновое к-та. Конц-ия Cl<sup>-</sup>, образующегося по р-ции: VII + CH<sub>3</sub>OH → C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> + Cl<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>, увеличивается до максимума и затем быстро падает до нуля. Это связано с расщеплением 2,4,6-тринитроанизола хлор-ионом: C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> + Cl<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> → C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH + CH<sub>3</sub>Cl. Константа сольволиза псевдо-первого порядка VII в VI при 35,06°  $6,39 \cdot 10^{-7}$  сек.<sup>-1</sup>. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 22309. С. Б.

71582. Исследования нуклеофильного замещения в ароматическом ядре. Часть V. Влияние растворителя.

Беван, Бай (Studies in aromatic nucleophilic substitution. Part V. The influence of the solvent. Bevan C. W. L., Bay L. C.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 469—470 (англ.)

Изучена кинетика р-ции о-фторнитробензола (I) и 1-хлор-2,4-динитробензола (II) с CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> в CH<sub>3</sub>OH, к которому для увеличения ионизирующей силы добавлены различные кол-ва воды. Сопоставление полученных данных с данными по о-динитробензолу (III) (Bruyn, Steger, Rec. trav. chim., 1899, 18, 41) и о-хлорнитробензолу (IV) (Риклис, Ж. общ. химии, 1947, 17, 1511) показало, что во всех случаях, за исключением IV, с увеличением ионизирующей силы р-рителя несколько увеличиваются значения бимолекулярных констант скоростей обмена ( $k_2$ ) (при добавлении 20% воды увеличение для I на 36% и для II на 14%). Однако различие в изменениях  $k_2$  хлор- и фторсодержащих соединений недостаточно для того, чтобы можно было отнести большую относительную разность в  $k_2$  этих соединений за счет сольватации. Аномалия в случае IV, по мнению авторов, возможно является результатом действия щелочи на стекло и восстановления IV в абс. спирт. р-рах особенно при т-рах выше 70°. Г. П.

71583. Реакция бензола и толуола с бромистым и иодистым метилом в присутствии бромистого алюминия; доказательство механизма замещения при метилировании ароматических соединений. Браун, Юнг (The reaction of benzene and toluene with methyl bromide and iodide in the presence of aluminium bromide; evidence for a displacement mechanism in the methylation of aromatic compound. Brown Herbert C., Jung Hans), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5584—5589 (англ.)

Реакция метилирования (PM) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (I) и толуола (II) бромистым и иодистым метилом в присутствии Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> изучалась в р-рах, содержащих I или II, CH<sub>3</sub>X и Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> в отношении 6 : 1 : 1, при 25 и 0°. При 25° система была гомогенной, при 0° Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> растворялся по мере течения р-ции. Р-ция между I или II с CH<sub>3</sub>Br заканчивается за время менее 30 сек. с выходом 92—94% продуктов монометилирования (ПМ) и 6—8% продуктов полиметилирования (ПП), увеличение времени р-ции до 2 час. не вносит изменений в соотношение между ПМ и ПП. При добавлении новых порций CH<sub>3</sub>Br к смеси по окончании PM, р-ция не наблюдается в течение 3 мин. Р-ция CH<sub>3</sub>I с II протекает в 200 раз медленнее, чем р-ция CH<sub>3</sub>Br с II и ведет так же к образованию ПМ. Распределение о-, л- и м-ксиолов в ПМ при р-ции II с CH<sub>3</sub>Br при средней т-ре 5° составляет 52,9, 17,5 и 29,6%, при р-ции с CH<sub>3</sub>I при 0—2°: 47,6, 12,9 и 39,5%, при увеличении времени р-ции процентное содержание изомеров изменяется в пределах 3—8% за счет р-ции изомеризации. Из данных ИК-анализа продуктов PM эквимолярной смеси I и II по ф-ле, выведенной с учетом конкуренции процессов PM I и II, вычислено отношение констант скорости PM I и II, составляющее при 0° в случае CH<sub>3</sub>Br 3,8, в случае CH<sub>3</sub>I 4,8. Авторы считают, что зависимость распределения изомеров в продуктах PM и зависимость относительной скорости PM от природы X в CH<sub>3</sub>X исключает механизм с участием ионов CH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Предполагается, что метилирующим агентом является CH<sub>3</sub>X·Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>, пониженная реакционная способность CH<sub>3</sub>I по сравнению с CH<sub>3</sub>Br объясняется менее прочной связью I с Al, благодаря чему связь C—I ослаблена в меньшей степени, чем связь C—Br. С этих позиций большая селективность (отношение изомеров л-/м-) и большая относительная скорость PM II в случае CH<sub>3</sub>I объясняется ростом значения гиперконъюгативного вклада CH<sub>3</sub>-группы ароматич. компонента в энергию переходного комплекса. Лимитирующей стадией р-ции предполагается взаимодействие CH<sub>3</sub>X·Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> и ароматич. молекулы (ArH) с образованием σ-комплекса (ArHCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>X<sup>-</sup>, чем объясняется падение активности катализатора после р-ции, низкий

выход ПП и отсутствие выделения НХ из р-ра во время р-ции.

**71584.** Изомеризация *о*- и *п*-ксилолов и некоторых родственных алкилбензолов под влиянием бромистого водорода и бромистого алюминия; относительная склонность алкильных групп к изомеризации. Браун, Юнг (The isomerization of *о*- and *п*-xylenes and some related alkylbenzenes under the influence of hydrogen bromide and aluminum bromide; the relative isomerization aptitudes of alkyl groups. Brown Herbert C., Jung Hans), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5579—5584 (англ.)

Исследована изомеризация *о*-, *п*- и *м*-ксилолов (I, II и III), а также *п*-этил (IV) и *п*-изопропилтолуолов (V) при 25° и 0° в толуольном р-ре, содержащем HBr, Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>, изомеризующееся в-во (IV) и р-рител в отношении 1:1:1:5. Установлено, что III не претерпевает изомеризации в этих условиях. Превращения I—III и II—III протекают со скоростью пропорциональной конц-ии IV и конц-ии комплекса Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>·HBr в первой степени. Энтальпия (ккал/моль) и энтропия активации (энтр. ед.) составляют для р-ции I—III 22,3 и —0,68, для р-ции II—III 20,9 и —2,41. При изомеризации I не происходит образования II, а при превращении II—III не образуется I. Изомеризация IV протекает на 7% за время 0,005 сек. с образованием *о*- и *м*-изомеров, изомеризация V протекает на 52% за то же время с образованием лишь *м*-изомера. Для изучения изомеризации IV и V был применен прибор, в котором IV и р-р Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> и HBr в толуоле с помощью сжатого азота подавали порознь в смеситель, объем которого обеспечивал контакт в течение 0,005 сек., после чего реакционная масса смешивалась с водным CH<sub>3</sub>OH, охлаждалась —80°. Содержание алкилтолуолов определялось по ИК-спектрам. Бимолекулярный характер изомеризации авторы объясняют сложным кислотно-основным равновесием между HBr, Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>, р-рителем и IV, в результате которого образуется промежуточный карбоневый ион хиноидной структуры, в котором присоединившийся Н<sup>+</sup> и мигрирующая группа связаны с одним и тем же С-атомом кольца (σ-комплекс). Низкие значения ΔS<sub>акт</sub> объясняются тем, что дальнейшая изомеризация представляет собой внутримолекулярное превращение σ-комплекса. В переходном состоянии мигрирующая группа может быть связана с кольцом либо за счет частичной связи как с исходным, так и с конечным С-атомами кольца, либо за счет взаимодействия с электронами π-связи, принадлежащей этим атомам («локализованный» π-комплекс). Расположение групп по склонности к миграции в порядке CH<sub>3</sub> < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> < (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH объясняется ростом устойчивости карбоневых ионов в том же порядке.

**И. М. 71585.** О механизме реакции алкилирования ароматического ядра. I. Исследование кинетики конденсации бензольных углеводородов с некоторыми замещенными бензильными эфирами бензолсульфоновой кислоты. Неницеско, Цицейка, Иоан (Sur le mécanisme de la réaction d'alcoylation du noyau aromatique. I. Étude cinétique de la condensation des hydrocarbures benzéniques avec quelques benzene-sulfonates de benzyle substitués. Nenitzesco Costin D. Tzitzeica Serban, Ioan Viorica, m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1277—1279 (франц.) Изучена кинетика р-ции: RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(A) + ArH → R<sub>1</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Ar (B) + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>H (I), где для A R = H (II), *п*-CH<sub>3</sub> (III), *п*-Cl (IV), *м*-NO<sub>2</sub> (V) и ArH = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, толуол (VI) или *п*-ксилол (VII). Р-ция катализируется образующейся I и при постоянной конц-ии ArH подчиняется ур-нию  $v = k[A][I]^2$ . Продолжительность полупревращения II в р-ре C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, VI и VII относятся друг к другу как 1:2,6:6,7, откуда авторы заключают, что эти соединения участвуют в стадии, определяющей скорость р-ции; вероятно, р-ция имеет первый порядок относительно ArH. По

скоростям р-ции A располагаются в ряд: *п*-CH<sub>3</sub> > >H > *п*-Cl > *м*-NO<sub>2</sub>. Авторы полагают, что участие двух молекул I, выявленное кинетик. ур-нием, объясняется промежуточным образованием димера. Это подтверждается криоскопич. измерениями, указывающими, что I растворен в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в виде ассоциата из 2—3 молекул. Предполагается, что первой, быстро протекающей стадией р-ции является образование комплекса по ур-нию:  $A + (I)_2 \rightleftharpoons [RC_6H_4CH_2O^+(H)O_2SC_6H_5 \cdot O_2SC_6H_5]$ . Влияние заместителей на скорость р-ции (*п*-CH<sub>3</sub> > H > *п*-Cl > *м* = NO<sub>2</sub>) и большое отрицательное значение ρ в ур-нии Хамметта (—4,17) показывают, что стадией, определяющей скорость р-ции, является разрыв связи в комплексе с образованием C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Энтропия активации (50°) уменьшается почти линейно с энергией активации. Это не может быть объяснено стерич. эффектом, так как среда вокруг реакционных центров одинакова для всех изученных соединений. При р-ции с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> значения 10<sup>3</sup>k (50°) 2 моль<sup>—2</sup> сек<sup>—1</sup>, E ккал·моль<sup>—1</sup>, lg A и ΔS<sub>акт</sub> (50°); кал·град<sup>—1</sup> моль<sup>—1</sup> соответственно равны: V 0,0161 ± 0,0013; 24,90 ± 0,04; 13,1 ± 0,008; —0,78 ± 0,4; IV 6,99 ± 0,02; 14,90 ± 0,02; 8,92 ± 0,004; —19,9 ± 0,1; II 14,05 ± 0,03 до 14,19 ± 0,02; 6,78 ± 0,01; 3,74 ± 0,002; —43,6 ± 0,01; III 96,72; 3,87; 2,62; —48,7.

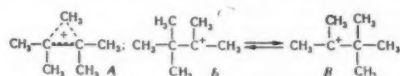
**Г. П. 71586.** О механизме реакции алкилирования ароматического ядра. II. Конденсация хлористого бензила с бензолом в условиях гомогенного кислотного катализа. Неницеско, Цицейка, Иоан (Sur le mécanisme de la réaction d'alcoylation du noyau aromatique. II. La condensation du chlorure de benzyle et du benzène, en catalyse homogène acide. Nenitzesco Costin D., Tzitzeica Serban, Ioan Viorica, m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1279—1281 (франц.)

Хлористый бензил и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в присутствии бензолсульфокислоты (I) образуют дифенилметан с почти колич. выходом. Р-ция конденсации подчиняется кинетическому ур-нию  $v = k'[C_6H_5CH_2Cl][I]^2$ , где  $k' = 14 \cdot 10^{-6}$  (моль/л сек<sup>—1</sup>) в бензольном р-ре при 80° и начальных конц-иях реагентов 0,05 M). HCl не оказывает никакого влияния на скорость р-ции. В механизме р-ции предполагается образование комплексных соединений, в которых молекулы I играют роль доноров и акцепторов протона по схеме:  $C_6H_5CH_2Cl + 2I \rightleftharpoons [C_6H_5CH_2 \cdot Cl]^+ - [H \cdot C_6H_5SO_3O^-] (A) + I; A \rightarrow C_6H_5CH_2^+ + [C_6H_5SO_3O \cdot Cl]^- (B); C_6H_5CH_2^+ + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5^+(H)CH_2C_6H_5 (B); B + B \rightarrow C_6H_5CH_2C_6H_5 + I + HCl$ .

**Н. П. 71587.** Реакции анионного замещения в ароматических соединениях. Огата (芳香族の陰性置換反應. 小方芳郎), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, 10, № 5, 38—41 (япон.) Обзор. Библ. 26 назв.

**71588.** Перегруппировки пентаметилэтанола, меченного C<sup>14</sup> (2,3,3-триметил-2-бутанола-1-C<sup>14</sup>) в реакциях, протекающих с образованием иона карбония. Робертс, Янси (Rearrangements in carbonium-ion type reactions of C<sup>14</sup>-labeled pentamethylethanol (2,3,3-trimethyl-2-butanol-1-C<sup>14</sup>). Roberts John D., Yancey Joel A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5558—5562 (англ.) Изучалась р-ция 2,3,3-триметил-2-бутанола-1-C<sup>14</sup> (I) с HCl с целью установить, идет ли р-ция через промежуточное образование: I) симметричного неклассич. иона карбония A, или 2) изомерных классич. ионов карбония B и B'. Если процесс проходит необратимо через A, то должна образоваться смесь хлоридов, состоящая из 50% (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl (C<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub> (II) и 50% (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(C<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>)CCl (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (III). Если р-ция проходит необратимо через промежуточное образование равновесной смеси B и B', то статистич. распределение C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>-группы должно дать

смесь из 40% II и 60% III. Об обратимости процесса судили по величине обмена Cl между  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}(\text{CH}_3)_3$  и HCl<sup>36</sup>. Перегруппировка проходит при обработке I реактивом Лукаса ( $\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$ ) 3 часа при 20° на 58–59%, конц. HCl при 25°, 20 мин. 36%; конц. HCl при 0°, 1 мин. 12–16%. Обмен на Cl<sup>36</sup> в тех же условиях проходит (цифры даны в том же порядке)



на 110, 17 и 1%. Малая степень перегруппировки в мягких условиях, при которых процесс необратим, указывает, с точки зрения авторов, на то, что A не является основным промежуточным продуктом р-ции. Из этого авторы делают вывод о том, что A менее стабилен, чем B и B'. Для определения местонахождения C<sup>14</sup> в II и III их превращали в 2,3,3-триметил-1-бутен (IV) действием диметиланилина. IV окисляли  $\text{NaMnO}_4$  в пинаколин, который превращали в триметилуксусную к-ту и  $\text{CBr}_4$  действием  $\text{Br}_2$  и NaOH. Определение радиоактивности проводили в IV, 2,4-динитрофенилгидразона пинаколина, в *п*-бромфенилацетонном эфире триметилуксусной к-ты и в  $\text{CBr}_4$ . IV получали также из I действием фенилизотионата. При дегидратации I перегруппировка проходит 3–6%. При гидролизе II водой перегруппировка проходит на 14%. I получен действием  $\text{C}^{14}\text{H}_5\text{MgI}$  на пинаколин.

З. П. 71589. Степень перегруппировки при взаимодействии некоторых первичных аминов неопентильного типа с азотистой кислотой. Электронные и пространственные факторы. Бродхаг, Хаусер (Relative extents of rearrangement of some primary amines of the neopentyl type with nitrous acid. Electronic vs. steric factors. Brodhag Alex, Hauser Charles R., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 11, 3024–3031 (англ.).

Изучено диазотирование четырех аминов неопентильного типа  $(\text{RCH}_2)_2\text{CR}'\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$  (Ia–g), где R = H, R' =  $\text{CH}_3$  (Ia); R =  $\text{CH}_3$ , R' =  $\text{C}_2\text{H}_5$  (Ib); R = H, R' =  $\text{C}_6\text{H}_5$  (Ic); R =  $\text{CH}_3$ , R' =  $\text{C}_6\text{H}_5$  (Id). Относительные кол-ва продуктов перегруппировки и нормальных продуктов замещения аминогруппы на гидроксил позволяют сделать вывод о механизме р-ции и о причинах, влияющих на направление р-ции. Известно, что неопентиламин при взаимодействии с  $\text{HNO}_2$  претерпевает перегруппировку и дает *трет*-амиловый спирт. Неопентильный спирт при этом не получается (Freund, Lenze, Ber., 1891, 24, 2150). Это объясняется тем, что перегруппировка иона карбония  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{CH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{CH}_2\text{CH}_3$  сопровождается выигрышем энергии гиперконъюгации.

Авторы нашли, что при действии  $\text{HNO}_2$  на Ia получается нормальный продукт замещения, а перегруппировка не происходит вовсе. Авторы объясняют это резонансной стабилизацией первоначально образующегося иона карбония  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$  (A). Однако при действии  $\text{HNO}_2$  на Ib соотношение кол-в продуктов перегруппировки и нормальных продуктов замещения равно 1:2. По мнению авторов, этот факт нельзя объяснить гиперконъюгацией, стабилизирующей ион  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}^+\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$  (B) или соответствующий неклассич. ион карбония (B'), ибо в предыдущей р-ции эта стабилизация должна была бы играть большую роль, но перегруппировка A не происходит. Вместе с этим резонансная стабилизация иона  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}^+\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$  (B') ослаблена по сравнению с A, так как перегруппировка B' все же происходит на одну треть. Очевидно перегруппировке B'  $\rightarrow$  B способствует пространственное напряжение у  $\beta$ -углеродного атома, препятствующее плоской конфигурации иона карбония B'. При взаимодействии Ib и Ic с  $\text{HNO}_2$

соотношение кол-в продуктов перегруппировки и нормальных продуктов замещения равно соответственно 1:1 и 1,2:1. Авторы объясняют это резонансной стабилизацией промежуточного неклассич. иона карбония (B и Г). Несколько больший процент перегруппировки в случае Ic по сравнению с Ib обусловлен так же как и в случае Ib пространственным напряжением около атома углерода, связанного с этильными группами, однако, этот фактор не является главным, ибо в случае Ib подобное напряжение больше, чем в случае Ic, однако в первом случае перегруппировка идет на одну треть, а во второй — больше чем наполовину. Таким образом, в аминах неопентильного типа фенильная группа у C<sub>(α)</sub> препятствует перегруппировке Ia. Напротив, фенильная группа у C<sub>(β)</sub> способствует перегруппировке Ib и Ic, несмотря на наличие одной фенильной группы у C<sub>(α)</sub>. Наличие двух или трех этильных групп у C<sub>(β)</sub> в Ic и Ib препятствует плоской конфигурации первичных ионов карбония и тем самым способствует перегруппировке. Амины Ia–g были получены следующим образом: *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  обрабатывается бензальдегидом, при этом получается  $\alpha$ -фенилнеопентильный спирт (II), выход 60%, т. кип. 97–100°/7 мм, т. пл. 43–44° (из петр. эф.). II окисляется в пивалофенон (выход 50%, т. кип. 104–106°/13 мм), который переводится в оксим  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NOH}$ , т. пл. 165–166° (из водн. сп.). *n*-Бутирофенон метилируется  $\text{NaNH}_2$  и обрабатывается  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , давая  $\alpha$ ,  $\alpha$ -диэтилацетофенон (III), выход 86%, т. кип. 124–128°/8 мм. III аналогичным образом переводится в триэтилацетофенон (IV), выход 61%, т. кип. 147–148°/16 мм. IV превращался в оксим  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NOH}$ , выход 84%, т. пл. 162–163° (из водн. сп.). Фенилацетонитрил (V) дважды последовательно метилировался  $\text{NaNH}_2$  и обрабатывался  $\text{CH}_3\text{I}$ , при этом получался сначала  $\alpha$ -метилфенилацетонитрил и затем  $\alpha$ ,  $\alpha$ -диметилфенилацетонитрил (VI), выход (считая на V) 65%, т. кип. 113,5–114°/20 мм,  $n_D^{25}$  1,5032. VI при нагревании с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  дал диметилдезоксипибузонин, который осаждался из эфир. р-ра в виде хлоргидрата (VII), выход 60%. VII при обработке  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  превращался в оксим  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NOH}$  (VIII), выход 90%, т. пл. 189,5–190,5°. При кипячении VII с горячей конц. HCl в спирте получен диметилдезоксипибузонин (выход 86%, т. пл. 46–47° из петр. эф.), который далее обычным методом превращен в VIII, выход 91%, т. пл. 189–190°. V дважды последовательно метилировался  $\text{NaNH}_2$  и обрабатывался  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . При этом получался  $\alpha$ ,  $\alpha$ -диэтилфенилацетонитрил (общий выход 57%, т. кип. 119–120°/13 мм,  $n_D^{25}$  1,5003), который затем превращался в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NOH}$ , т. пл. 188–189° (из 95%-ного сп.), по методу, приведенному для VIII. При восстановлении оксимв Na в спирте получены амины (приводятся выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{25}$ ): Ia. 95, 115–115,5/22,—; Ib. 80, 144–145/12, 1,5170; Ic. 88, 155/5,—, т. пл. 35–37,5°; Id. 87, 172–173/5, 1,5685.

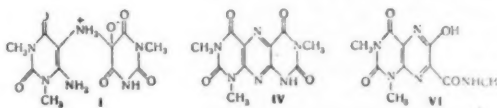
Р. К. 71590. Стереохимия перегруппировок, сопровождающихся миграцией заместителей, связанных с неперекрывающимися атомами углерода. Ботнер-Бай (Stereochimistry of the rearrangement involving migration between multiply-bonded carbons. Bothner-Bay A k s e l A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3293–3296 (англ.).

С целью изучения механизма перегруппировки Фрича—Буттенберга—Вихеля (превращение 1,1-диарил





3', 1'', 3''-тетраметилдекагидро-(дипиримидино-4', 5': 2,3; 4'', 5'': 6,5-пиазинин) (IV). Аналогично рассматривается образование в кислой среде хиноксалина при конденсации о-фенилендиамина (V) с III или аллоксаном. I после кипячения 5 мин. в воде переходит в желтый метиламид 1,3-диметилдесиминоксантиперинкарбонной-9 к-ты (VI), вследствие предварительного расщепления III с образованием монометиламида мезоксалевого к-ты, дающего соль



с II. Аналогично V с III образуют метиламид 3-оксихиноксалинкарбонной к-ты (VII). В 1 н. NaOH образующаяся Na-соль метиламида мезоксалевого к-ты с II (или HCl-III) дает бесцветный изомер VI—метиламид 1,3-диметилдесиминоксантиперинкарбонной-8 к-ты (VIII). При кипячении 15 мин. в 1 н. NaOH VI превращается в 3-метиламино-6-окси-2,5-бис-(метилкарбаминал)-пиазинин, т. пл. 252—254° (из сп.), а после кипячения 1 час — в 3-метиламино-6-окси-2-(метилкарбаминал)-пиазининкарбонную-5 к-ту, т. пл. 208—210° (разл., из воды). VIII после кипячения 30 мин. в 1 н. NaOH переходит в 3-метиламино-5-окси-2,6-бис-(метилкарбаминал)-пиазинин (IX), т. пл. 188° (после перекристаллизации Na-соли из ацетатного буфера pH 4,62), который с  $\text{CH}_3\text{N}_2$  образует 5-ОСН<sub>3</sub>-производное, т. пл. 198° (из ацетона). Для получения VII растворяют 1,88 г III в 20 мл воды, добавляют 10 мл 1 н. NaOH и 1,46 г HCl-V, выход 1 г, т. пл. 305° (разл., из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К оставшему р-ру 0,85 г II в 20 мл воды добавляют 0,95 г III в 10 мл воды и через 5 мин. отсасывают I, выход 1,3 г. VIII также получают: а) нагреванием 4 часа в автоклаве при 140° 10 г этилового эфира 1,3-диметилдесиминоксантиперинкарбонной-8 к-ты (см. РЖХим, 1956, 29030) в 300 мл насыщ. спирт. р-ра  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , выход 9 г; б) кипячением 24 часа с р-ра 0,1 г IX в 20 мл этилового эфира хлормуравьиной к-ты; сухой остаток после упаривания р-ра кипятился 30 мин. с р-ром  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , выделившийся осадок растворялся в горячей воде и VIII выделялся подкислением, выход 0,05 г. В. М.

71595. О применении правила Марковникова к процессу озонирования. Мейнвальд (Notiz zur Anwendung der Markownikoffschen Regel auf den Verlauf der Ozonisierung. Meinelwald Jerrold, Chem. Ber., 1955, 88, № 12, 1889—1891 (нем.))

Предложенный ранее (см. РЖХим, 1955, 37185) механизм образования озонидов из олефинов находится в согласии с электрофильными свойствами озона (Wibaut J. P., Recueil Trav. chim. Pays-Bas, 1951, 70, 1005; 1952, 71, 761) и требованиями правила Марковникова. Кажущееся несогласие с правилом Марковникова при присоединении по этому механизму озона к несимметричным олефинам устраняется, если признать, что в озоне электрофилен только один крайний атом О. Тогда образование озонида, напр., из изобутилена, может происходить через промежуточные стадии третичного иона карбония и пятичленного цикла.

продукта:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{O} \xrightarrow{\text{O}^+} \text{O}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2\text{OOO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{OOO}$  А. К.

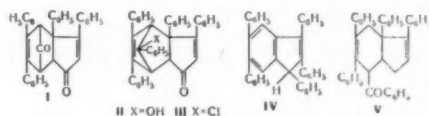
71596. К вопросу о расщеплении С—С-связи в соединениях, содержащих трифенилметильную группировку. Несмеянов А. Н., Лаврушин В. Ф., Шмаева Т. М., Перевалова Э. Г., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 3, 309—312.

Проведено спектрофотометрич. изучение трис-(*n*-диметиламинофенил)-пропионового альдегида (I), трис-(*n*-диметиламинофенил)-аллилметана (II) и трис-(*n*-диметиламинофенил)-пропилметана (III) после обработки их  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CICH}_2\text{COOH}$  или  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ . При этом показано, что I и II при кипячении с вышеуказанными к-тами расщепляются полностью или частично, образуя катион кристаллвиолета (IV) (кривые поглощения для исследуемых р-ров очень близки к кривой кристаллвиолета). Тем же методом найдено, что при нагревании I и II в некоторых полярных р-рителях  $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ] происходит частичная диссоциация с образованием IV. По величине коэфф. молярного поглощения для длин волн в области максимума поглощения основной полосы исследуемого в-ва рассчитана степень распада его молекул в % ( $\alpha$ ). I в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : 100°, 3 часа,  $\alpha$  100%; 20°, 240 час., 8,2%; 20°, 1560 час., 26,2%; в  $\text{CICH}_2\text{COOH}$ : 100°, 1 час., 7,4%; в  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ : 100°, 2,5 часа, 3,7%; в  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ : 100°, 7 час., 4,2%; 20°, 72 часа, 1,2%; в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ : 100°, 13,5 часа, 5,9%; 100°, 20 час., 15,8%; 20°, 2160 час., 0,6%; в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ : 100°, 3 часа, 3,2%; 100°, 13 час., 10,8%; 100°, 20 час., 19,8%; 20°, 120 час., 1%; 20°, 1620 час., 4,1%; II в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : 100°, 7 час., 8,1%; в  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ : 200°, 2 мин. 12,8%; в  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , 100°, 7 час., 3,3%; 20°, 72,8 часа, 0,2%; в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ : 100°, 13,5 часа, 0,5%. Показано, что III практически не расщепляется в описанных условиях до IV. Кривая поглощения III после нагревания с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{CICH}_2\text{COOH}$  несколько напоминает кривую поглощения малахитовой зелени. Значения  $\alpha$  для III: в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : 100°, 2,3 часа, 0,8%; 100°, 4,3 часа, 1,2%; в  $\text{CICH}_2\text{COOH}$ : 100°, 1 час, 0,1%. Авторы подтверждают вывод, сделанный в предыдущих работах (Несмеянов А. Н. и др., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 692, 699), что лабильность связи  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{C}—\text{C}$  в I обусловлена наличием единой цепи сопряжения от свободной пары электронов N-атомов до двойной  $\text{C}=\text{O}$ -связи. Показано, что подобное сопряжение, хотя и в меньшей степени, присуще II. В III отсутствие двойной связи в  $\beta$ -положении к трифенилметильному радикалу приводит к стабильности  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{C}—\text{C}$ -связи. Возможно, в II отчасти происходит отщепление одной группы  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ .

Н. В. 71597. Гетеролиз связей алкил—кислород в эфирах карбоновых кислот и в сходных соединениях. Дейвис, Кенyon (Alkyl—oxygen heterolysis in carboxylic esters and related compounds. Davies A. G., Kenyon J.), Quart. Revs London Chem. Soc., 1955, 9, № 3, 203—228 (англ.)

Обзор. Библ. 84 назв. М. В. 71598. Поглощение в инфракрасной области карбонильных групп в соединениях с мостиковой связью. II. Эндокаринолы. Аллен, Дейвис, Стюарт, Ван-Аллан (The infrared absorption of carbonyl groups in bridged compounds. II. Endocarbinols. Allen C. F. H., Davis Thelma, Stewart D. W., Van Allan, J. A.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 3, 310—314 (англ.)

При помощи ИК- и УФ-спектров показано, что при действии магнийорганич. соединений на трициклич. diketон (II), в отличие от того, как считалось ранее (J. Amer. Chem.



Soc., 1943, 65, 2129), происходит р-ция по мостиковому карбонилу с образованием оксикетона (II) (фенилуретан, т. пл. 268°). При пиролизе II, метилового эфира II (т. пл. 286°) или ацетата II, а также соответствующего хлорида (III) происходит перегруппировка с образованием производного инденона строения (IV). При действии спирт. щелочи на II происходит разрыв карбонильного мостика с образованием diketона (V). Предложен механизм обра-

зования IV из II. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 163.

М. В. Курциса.

Францен, Краух. XII. Реакции Гофмана и Лосеня. Францен. XIII. Дегидрирование с помощью хинонов. Францен, Краух. XIV. Реакция Перкина. Францен (Reaktionsmechanismen. XI. Die Curtius-Reaktion. Franzen Volker, Krauch Helmut. XII. Hofmann-Reaktion, Lossen-Reaktion. Franzen Volker. XIII. Dehydrierung mit Chinonen. Franzen Volker, Krauch Helmut. XIV. Die Perkin-Reaktion. Franzen Volker). Chemiker-Ztg., 1955, 79, № 22, 772—773; 1956, 80, № 1, 8—10; № 3, 67—69; № 6, 166—169 (нем.).

Обзор. Библ. 16, 21, 15 и 31 назв. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 32350.

М. В. 71600. Изучение каталитического влияния ионов серы на реакцию дегидрогенизации при помощи серы. Женнен (Recherches sur la catalyse de l'action déshydrogénante du soufre par les ions sulfures. J. J. Albert, C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 22, 1581—1583 (франц.)).

При дегидрогенизации тетралина (I), ментона (II) и пиритона (III) при помощи S выделение H<sub>2</sub>S в присутствии Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (IV) наблюдается уже при 140° (против 180° в отсутствие IV) и выход продуктов р-ция значительно выше. Автор объясняет этот факт тем, что присутствие иона S<sup>2-</sup> вызывает гетеролитич. разрыв ковалентной связи S—S серы с образованием полисульфидных ионов, связи которых затем подвергаются гомолитич. разрыву с образованием свободных радикалов, являющихся инициаторами р-ции дегидрогенизации. 80 мл III, 15,7 г S, 2,5 г IV нагревают в атмосфере N<sub>2</sub> (1 час, 180°), образующийся тимол (V) отгоняют водяным паром и отделяют от непрореагировавшего III подщелачиванием водн. слоя 8%-ным р-ром NaOH, выход V 23,15%, т. пл. 49—50°; в отсутствие IV выход V 6,6%. 77 мл II, 32 г S, 3 г IV нагревают 10 час (210°), выход V 31,4% против 15,4% в отсутствие IV. 87,5 мл I, 41,15 г S, 3 г IV нагревают 1 час (200°), выход нафталина 32,07%, против 9,25% в отсутствие IV. В. Р. 71601. Гидрогенолиз. IV. О влиянии пространственных затруднений и водородных связей на каталитическое восстановление. Мицуи, Имандзуми V. О влиянии заместителей на гидрогенолиз. Мицуи, Имандзуми, Кусумэ (還元分解に関する研究. 第4報. 接解還元における立体障害及び水素結合の影響について. 三井生油, 今泉眞. 第5報. 還元分解における置換基の影響について. 三井生油, 今泉眞, 楠目譲治). 日本化学雑誌, Нихон Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 9, 974—977; № 10, 1065—1067 (япон.).

Сообщение IV. В продолжение предыдущей работы (см. часть III, РЖХим, 1956, 68237) изучено восстановление над скелетным Ni (обычная т-ра и давление, р-ритель безводн. сп.) замещ. ацетофенонов RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCH<sub>3</sub> (I), бензальдегидов RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO (II), 2'-оксихалкона (III) и 2-оксихалкона (IV). Скорость восстановления I снижается в порядке RH > n-OH > n-CH<sub>3</sub>O > o-OH > > o-CH<sub>3</sub>O > n-CH<sub>3</sub>OCO > o-CH<sub>3</sub>OCO. При этом в результате восстановления I (R = H, o- и n-CH<sub>3</sub>O, o- и n-CH<sub>3</sub>OCO) образуются соответствующие замещ. бензиловые спирты RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHONCH<sub>3</sub> (V) (R = H, o- и n-CH<sub>3</sub>O, o- и n-CH<sub>3</sub>OCO); восстановление I (R = o- или n-OH) дает не только V (R = o- и n-OH), но и o- или n-этилфенолы соответственно. Восстановление II (R = o- и n-OH, o- и n-CH<sub>3</sub>O) приводит во всех случаях к бензиловым спиртам RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH (R = o- и n-OH или o- и n-CH<sub>3</sub>O). Скорость восстановления IV значительно выше, чем III, в результате восстановления получены смеси 2'-оксидигидроалкона и α-(2-оксифенил)-γ-фенилпропилового спирта и соответственно 2-оксидигидроалкона и α-фенил-γ-(2-оксифенил)-пропилового спирта. В аналогичных вышеуказанных условиях o- и n-бен-

зонлокси-α-метилбензиловый спирты (VI и VII) подвергаются гидрогенолизу с образованием соответственно V (R = o-OH) или V (R = n-OH), причем гидрогенолиз VI проходит значительно легче чем VII. VI получен бензилированием V (R = o-OH) (ацетон, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl, кипячение 20 час.), т. кип. 151—152°/2 мм, т. пл. 40,5—41,5°; аналогично с выходом 60% получен VII, т. пл. 84°.

Сообщение V. Изучен гидрогенолиз бензиловых эфиров типа C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R (VIII) с целью выяснения влияния природы и положения заместителя R на скорость гидрогенолиза. Гидрогенолиз проводился при обычной т-ре и давлении в присутствии 2 г скелетного Ni на 0,02 моля VIII в 50 мл диоксана или безводн. спирта. В случае электроноакцепторных заместителей R скорость гидрогенолиза снижается в порядке n-COCH<sub>3</sub> > o-COCH<sub>3</sub> > n-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOC (или n-CH<sub>3</sub>OOC) > > o-CH<sub>3</sub>OOC > H. В случае электронодонорных заместителей скорость гидрогенолиза снижается в порядке H > n-OH > n-CH<sub>3</sub> > o-CH<sub>3</sub> > n-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> > o-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> > NH<sub>2</sub>. Гидрогенолиз VIII (R = Cl) дал п-хлорфенол, однако сопровождался частичным отщеплением Cl, аналогично гидрогенолиз (R = n-Br) сопровождался еще в большей мере отщеплением Br и не дал определенных продуктов р-ции. В случае VIII (R = n-NO<sub>2</sub>, o- или n-CHO) гидрогенолиз не проходит вовсе, а идет восстановление NO<sub>2</sub>-или CHO-группы и образуются соответственно п-аминофенилбензиловый эфир, o- или n-бензилоксибензиловый спирт.

Л. Я. 71602. Каталитическое окисление фенолов в присутствии amino-медных катализаторов и его отношение к характеру действия тирозиназы. III. Кинетика окисления одноатомных фенолов медно-морфолиновым комплексом в условиях гомогенного катализа. IV. Связь между окислением перекиси водорода и каталитическим окислением фенолов. V. Механизм реакции. Бракман, Хавинга (The oxidation of phenols with copper-amine catalysts and its relation to the mode of action of tyrosinase. III. Kinetics of the oxidation of monohydric phenols with copper-morpholine complex as a homogeneous catalyst. IV. Relations between hydrogen peroxide and the catalytic oxidation of phenols. V. Reaction mechanisms. Braekman W., Haviga E.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 8-9, 1070—1080, 1100—1106, 1107—1118 (англ.).

Сообщение III. Изучена кинетика описанного (см. сообщение II, РЖХим, 1951, 35879) образования диморфолино-о-бензохинона при окислении фенола в системе фенол-морфолин—Cu<sup>2+</sup>-соль—O<sub>2</sub>—р-ритель. Р-ция имеет некоторый индукционный период (ИП). Восстановители (пирокатехин, гидрохинон) уменьшают ИП; CO и в-ва, способные образовывать с Cu внутримолекулярные соединения, удлиняют ИП; в присутствии небольших кол-в H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ИП отсутствует. Конц-ия фенола (~0,5—0,7 ммоль на 15 мл реакционной смеси) является критич., ниже которой р-ция не идет. Р-рители оказывают большое влияние на скорость р-ции: быстрее всего протекает р-ция в CH<sub>3</sub>OH и спирте; с умеренной скоростью в пропанол, бутанол, ацетон, CHCl<sub>3</sub>; очень медленно — в бензоле и алиловом спирте, диэтилкетоне; в n-пентанол, n-гексанол, глицерине р-ция не идет вовсе. Приведен перечень других соединений, для которых изучено их влияние на скорость р-ции и продолжительность ИП; из них 2,2'-диокси-1,1'-дифенил изучен количественно (приведены кривые), остальные обследованы визуально. Наиболее активными ингибиторами, которые в небольших кол-вах полностью прекращают р-цию, являются бензоиноксим, 8-оксихинолин, роданин, дитиокарбаматы, тианиды. Сильными ингибиторами являются β-динафтол, нитрометан, малоновый эфир; умеренное задерживающее влияние оказывают ацетонитрил, п-хлорфенол, бензилцианид. Перечислена большая группа в-в (4-оксидифенил, 1,4-диацетоксинафталин,



неролин и др.), которые не оказывают никакого влияния на течение р-ции. Выяснена функциональная зависимость (приведены графики) скорости р-ции от конц-ии реагентов в системе фенол— $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ —морфолин— $\text{CH}_3\text{OH}$ — $\text{O}_2$ .

**Сообщение IV.** Для выяснения роли  $\text{H}_2\text{O}_2$  при окислении кислородом фенола (I) в р-рах, содержащих комплекс (II) ацетата меди с морфолином и избыток морфолина (III), исследовано окисление пирокатехина (IV) в этих же условиях, окисление  $\text{H}_2\text{O}_2$  I в присутствии различных катализаторов, взаимодействие 4,5-диморфолин-о-бензохинона (V) с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  под действием II. Установлено, что в отсутствие II окисление  $\text{O}_2$  IV в р-ре, содержащем III, протекает с образованием V и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Сравнение этой р-ции с окислением в присутствии II показывает, что каталитич. процесс характеризуется более высокой скоростью, высоким выходом V (93,8 против 48,4%), высоким процентом использования  $\text{O}_2$ , меньшим кол-вом  $\text{O}_2$ , связанным в  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,5 против 40%). Скорость каталитич. процесса почти не зависит от конц-ии IV. Для объяснения полученных результатов авторы полагают, что лимитирующей стадией автоокисления является взаимодействие IV с  $\text{O}_2$ . Образующийся на этой стадии хинон легко подвергается затем последовательно чередующейся конденсации с III и окислению  $\text{O}_2$ . Каталитич. процесс, по мнению авторов, идет через образование  $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$  (VI), в котором медь может переходить в одновалентное состояние с образованием свободной валентности у O, благодаря чему облегчается взаимодействие VI с  $\text{O}_2$ ; конц-ия VI эквивалентна конц-ии II. Разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  под действием II характеризуется бурным начальным периодом, переходящим в более медленный процесс, идущий с постоянной скоростью в присутствии коричневого осадка, выпавшего на первой стадии и растворяющегося по мере течения р-ции. Скорости обеих стадий разложения линейно зависят от конц-ии II. Р-ция I с  $\text{H}_2\text{O}_2$  не имеет места в отсутствие II и протекает с образованием V в присутствии II при любых конц-иях I, в отличие от взаимодействия I с  $\text{O}_2$ , требующего минимума конц-ии I (см. сообщение III). Отмечено, что III и V подвержены в небольшой степени окислению  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии и в отсутствие II. Р-ция между I, III и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии хроматов, молибдатов и вольфрамов идет с образованием изомерного V диморфолин-п-бензохинона с выходом 7—10%; предполагается, что в случае этих катализаторов р-ция идет через соответствующие перекислоты. Активные катализаторы разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ : Pt и Ag (порошки),  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  не катализируют р-цию I с  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

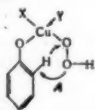
**Сообщение V.** Предложен механизм окисления I кислородом в присутствии II и III, объясняющий отмеченные (см. сообщения III и IV) особенности р-ции. Первой и лимитирующей р-цию стадией является образование IV при взаимодействии I, II и  $\text{H}_2\text{O}_2$  через комплекс (A), в котором X и Y (группы морфолина), Cu, один из перекисных атомов кислорода и фенольный остаток копланарны за счет  $dsp^2$ -гибридизации. Негирбидизованная 4p-орбита меди, по мнению авторов, может перекрываться  $\pi$ -электронами фенольной группы и неподеленной парой электронов однокислородного атома O, что способствует сдвигу электронов к OH-группе с ослаблением O—O-связи и возможной локализацией положительного заряда в орто-положении, облегчая обмен OH-группы перекиси и H в орто-положении фенила внутри комплекса и снижая тем самым энергию активации. При гидролизе перегруппированного комплекса образуется IV, вступающий в чередующиеся р-ции окисления  $\text{O}_2$  и присоединения III с образованием в конечном итоге V. Отсутствие способности третичных аминов к участию в этой р-ции объясняется невозможностью всту-

пать в р-цию конденсации с промежуточными хинонами по этой схеме. Образующаяся при окислении промежуточных пирокатехинов  $\text{H}_2\text{O}_2$  возвращается в цикл, участвуя в первой стадии процессов, а также частично разлагается под действием II на  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ ; соотношением скоростей этих процессов и необходимостью регенерации определенного числа молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  для продолжения цепи объясняется существование критич. минимума конц-ии I, оптимума конц-ии II и сдвиг этого оптимума изменением конц-ии I. В индукционном периоде, наблюдаемом при отсутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  в исходной смеси, предполагается образование Cu (+)-комплекса в р-ции I с II, спосособного при окислении к образованию свободных радикалов типа  $\text{O}_2^-$  или OH, которые могут превратить I в IV, хинон или семихинон. Отмечен рост индукционного периода и падение скорости окисления при добавлении  $\text{AuCl}_3$ .

И. М.

**71603. Оксикарбонилирование. Международный коллоквиум национального центра научных исследований. Париж (31 мая — 5 июня 1954 г.)** (L'hydroxycarbonylation). Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1955, 56, 1—100 (франц.)

Изучение равновесия и кинетики гидратации альдегидов. Белл. Ранд (Bell R. P. Rand M. H.), стр. 7—8, дискуссия 8—9. Определение активных водородов в продуктах конденсации ассоциированных соединений. Брейланте (Bréy-lants Albert), стр. 9—12, дискуссия 12—13. Исследование кислотности продуктов конденсации ассоциированных молекул: эфиры замещенных оксалилуксусной и малооновых кислот. Румпф (Rumpf Paul), стр. 14—17, дискуссия 17—18. Применение ультрафиолетовой спектрофотометрии к некоторым проблемам  $\beta$ -оксикарбонилирования. Марони, Дюбуа (Maroni Paul, Dubois J. E.), стр. 18—22, дискуссия 22—23. Кинетика альдолизации (ацетальдегид). Брош, Жибер (Broche André, Gibert René), стр. 23—27, дискуссия 27. Кинетика реакции между фенолом и формальдегидом. Йонге, Дейкстра (Jonge J. de, Dijkstra R.), стр. 28—29, дискуссия 29—30. Кинетика реакции формальдегида с бензамидом. Угельстад, Йонге (Ugelstad J., Jonge J. de), стр. 30—31, дискуссия 31. Зависимость между пространственной конфигурацией и механизмом образования некоторых производных, принадлежащих к ряду  $\beta$ -арилсеринов. Елфимова-Фелкина, Фелкин, Велварт (Elphimoff-Felkin I., m-me, Felkin N., Welvart Z.), стр. 32—34. О реакции трансоксикарбонилирования в ряду  $\beta$ -нитрофенилсеринов. Елфимова-Фелкина, Фелкин, Велварт (Elphimoff-Felkin I., m-me, Felkin N., Welvart Z.), стр. 35—38, дискуссия 38. Кинетика реакции декетилизации. Ашуэрт, Дюбуа (Ashworth M. R. F., Dubois J. E.), стр. 39—42, дискуссия 42. Реакционная способность  $\alpha$ -кетокислот по отношению к кетонам. Кордые (Cordier Paul), стр. 43—45, дискуссия 45. Оксикарбоксилирование эфиров монооксалилтарной кислоты. Го, Лалуа (Gault Henry, Laloi Léonce), стр. 46, дискуссия 47. Применение оксикарбоксилирования для синтеза циклических кетонов. Колонж (Colonge Jean), стр. 47—51, дискуссия 51—52. Оксикарбоксилирование в синтезе полициклических непредельных кетонов. Сторк (Stork Gilbert), стр. 53—56, дискуссия 56—57. Применение альдольной конденсации для синтеза соединений с конденсированными ядрами. Джонсон (Johnson William S.), стр. 58—61, дискуссия 61. Оксикарбоксилирование и синтеза производных нафтацена. Дюфресс, Этьенн (Dufraisse Charles, Étienne André), стр. 62—65, дискуссия 65. Каталитическое действие монообменных смол на конденсацию карбонильных соединений. Масталли, Дюрр (Mastagli, Pierre, Durr Georges V.), стр. 65—68, дискуссия 68—69. Механизм реакций оксикарбонилирования. Роль конденсирующего агента и влияющие структурных факторов. Дюбуа (Dubois J. E.), стр. 69—75, дискуссия 75—76. Ориентация при конденсации «кетон-эфир» в двух типах реакций  $\beta$ -оксикарбонилирования и в двух типах реакций Кляйзена. Марони-Барно, Дю-



буа (Maroni-Barnaud Y., m-me, Dubois I. E.), стр. 76—81, дискуссия 81—82. Оксикарбонилирование при помощи электролитического восстановления карбонильных соединений. Виман, Паже (Wiemann Joseph, Paget Michel), стр. 82—84. О таутомерии  $\alpha$ -оксикарбонильных соединений с ендиолами. Эйстерт (Eistert Bernd), стр. 85—90, дискуссия 90. О сравнительной стабильности по отношению к щелочному гидролизу эфиров кетопараоксикислоты, полученных оксикарбонилированием эфиров оксалилуксусной кислоты. Гордон, Го, Лалуа (Gordon Emmanuel, m-me, Gault Henry, Laloi Léonce), стр. 90—92. Некоторые аномалии в реакциях оксикарбонилирования. Го (Gault Henry), стр. 93. Влияние вторичных аминов на конденсацию альдегидов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу; ацетилацетанид как частный случай. Пастур (Pastour Paul), стр. 94—95. Реакционная способность эфиров арилцианопировиноградной кислоты по отношению к ароматическим альдегидам. Сравнительное изучение эфиров нафтил-1- и нафтил-2-цианопировиноградной кислоты. Кордые, Каньян (Cordier P., m-me, Cagniant M. P.), стр. 96—98. О возможности использования третичных алколюлатов щелочных металлов как агентов конденсации карбонильных соединений с другими веществами, способными к конденсации. Кония (Conia J.), стр. 98—99. З. П.

71604. Самопроизвольное разделение оптических изомеров. К л а б у н о в с к и й Е. И., Природа, 1955, № 11, 86—87

71605 К. Органическая химия. Изд. 2-е. Вихтерле (Organická chemie. 2. vyd. Wichterle Otto. Praha, ČSAV. 1955, 828, [I] s., il., 66, 80 Kčs) (чеш.)

71606 К. Органическая химия. 1. Краснец, Хегер (Organická chemia. 1. zv. Krasnec L'udovit, Heger Jozef. Bratislava, SPN, 1955, il., 29 Kčs) (словац.)

71607 К. Органическая химия. Часть 3. Циклические соединения. 3-е изд. Пребендовский (Chemia organiczna. Cz. 3: Związki pierścieniowe. Wyd. 3. Prebendowski Stanisław. Warszawa, Nakł. Zakł. Wydawn. Lekars., 1955, 204 s., il., 11. 50 zł.) (польск.)

71608 К. Органическая химия. 1. Урусибара (有機化学. 1. 漆原義之. 岩波書店, 241 頁, 330 圓. Иванами-сэтэн, 1955, 241 стр., 330 нен) (япон.)

71609 К. Органическая химия. 2. Умэдзав (有機化学. 2. 梅澤純夫. 丸善, 370 頁, 650 圓. Марудзэн, 1955, 370 стр., 650 нен) (япон.)

71610 К. Введение в органическую химию. Сток, Филл (Introduction to organic chemistry. Stock John Thomas, Fill Matz as Alfonso. London, Univ. Tutorial Press., 1955, viii, 249 p., ill., 7 sh. 6d.) (англ.)

71611 К. Органическая химия. 5-е издание. Тейлор (Organic chemistry. 5th ed. repr. Taylor Frank Sherwood. Heinemann., 1955, xi, 612 p., ill., 16 sh.) (англ.)

71612 К. Теоретические основы органической химии. Ола (Elméleti szerves kémia alapjai. Oláh György. Budapest, 1954 [1955], 162 l., 30 Ft) (венг.)

71613 К. Органическая химия для промышленных химических школ. Часть 1. Петру, Андрик (Organická chemie pro průmyslové školy chemické. Díl. 1. Učebnice pro prům. školy chem. a potravinářské. Petrů František, Andřík Karel. Praha, SNTL, 1955, 251, 2 Str., 16—70 Kčs) (чеш.)

71614 К. Основы органической химии для биологов. Пацак, Вереш (Základy organické chemie pro posluchače biologie. Pacak Josef, Vereš Karel. Praha. SPN, 1955, 313 str., 27,60 Kčs.) (чеш.)

71615 К. Органическая химия в вопросах и ответах. 4-е издание. Б р а н д т (Organische Chemie in Frage und

Antwort. 4. verb. Aufl. Brandt Else. Leipzig, Barth., 1955, 115 S., ill., 4. 25 DM) (нем.)

71616 К. Задачи по органической химии. Ждярский, Кутачек, Троян (Cvičení z organické chemie. Zďarský Jos., Kutaček Milan, Trojna Milan. Praha, SPN, 1955, 129 s., il., 10, 20 Kčs.) (чеш.)

71617 К. Задачник по органической химии. Изд. 2-е расшир. и доп. Эрнест (Organická chemie v úlohách. 2., rozš. a dopln. vyd., Ernest Ivan. Praha, SPNTL, 1955, 463, [1] str., 40. 40 Kčs) (чеш.)

71618 К. Сборник органических реакций, имеющих собственные имена. Мураками и др. (人名有機反応集. 村上増雄等編. 朝倉書店, 227頁, 480圓. Асакура-сэтэн, 1954, 227 стр., 480 нен) (япон.)

71619 Д. Влияние стерических, электронных и кислотно-основных факторов на кольчато-цепную таутомерию  $\beta$ -оксэтиламинодоксибензоинов. Гриффин (Steric, electronic, and acid-base effects on the ring-chain tautomerism of  $\beta$ -hydroxyethylaminodesoxybenzoins. Griffin Claibourne Eugene. Doct. diss., Univ. Virginia, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1723 (англ.)

Исследовано хим. и спектральным путем влияние различных факторов на равновесие между таутомерами  $\beta$ -оксэтиламинодоксибензоинов (I) цепочечного и циклич. типов. Показано, что I имеют в основном циклич. строение при наличии  $\equiv N$  третичного азота и цепочечное строение при наличии вторичного; громоздкие заместители в  $\alpha$ -положении по отношению к аминогруппе приводят к преобладанию циклич. таутомеров; при определенном подборе заместителей возможно такое состояние, когда в равновесной смеси будет примерно одинаковое кол-во обоих видов таутомеров. Перекиси оксазинов при окислении дают продукты циклич. строения; к-ты смещают равновесие в сторону образования циклич. таутомеров, что объясняется активацией бензольной группы и разрушением некоторых цепочечных таутомеров, содержащих водородную связь, протонированием. Свободные основания аминокетонов в основном имеют цепочечное строение, что может быть объяснено одним из следующих факторов: образованием водородной связи, возможностью взаимодействия между протонированным атомом N и группой CO, а также гидролизом при большом разбавлении. Спектры аминокетонов в щел. среде обусловлены циклич. ионом бензоксидом. М. П.

71620 Д. Реакции замещения у насыщенного углеродного атома. Блэквуд (Displacement reactions at saturated carbon atoms. Blackwood Robert Keith. Doct. Diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2406—2407 (англ.)

71621 Д. Физико-химические исследования кето-енольной таутомерии. Хёне (Physikalisch-chemische Untersuchungen zur Keto-Enol-Tautomerie. Höhne Irmaud. Diss., Naturwiss F., Würzburg 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1225 (нем.)

71622 Д. Спектрофотометрическое исследование кольчато-цепной таутомерии. Ринкер (A spectrophotometric study of ring-chain tautomerism. Rinker James Warren. Doct. diss., Univ. Virginia, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1728 (англ.)

Спектральное исследование кольчато-цепной таутомерии ненасыщ.  $\gamma$ -кетокислот типа бензонлакриловой к-ты (I—акриловая к-та) и 2-аронилциклогексанкарбоновых к-т. УФ-спектры  $\alpha$ - и  $\beta$ -метил- $\beta$ -аронил-I и  $\beta$ -бензонил- и  $\beta$ -(*n*-бромбензонил)-I показывают, что все *цис*-кислоты в 95%-ном спирте на 80% находятся в циклич. форме. Для  $\alpha$ -метил- $\beta$ -аронил-I, содержащей в фенильном кольце Cl в пара-положении, преобладает циклич. форма; это же наблюдается и при введении *n*-CH<sub>3</sub>O-группы. Таким

образом пара-замещение в фенильном ядре не влияет на тенденцию к образованию циклич. формы. Для *цис*- $\alpha$ -бром- $\beta$ -(*п*-бромбензоил)-I имеет место равновесие циклич. и ациклич. форм с преобладанием последней. Содержание циклич. формы для *цис*- $\alpha$ , $\beta$ -дибром- $\beta$ -бензоил-I в  $\text{CHCl}_3$  составляет 70%, для *цис*- $\alpha$ , $\beta$ -диметил- $\beta$ -(*п*-бромбензоил)-I — 100%. Существование таутомерии 2-арилциклогексанкарбоновых к-т доказано получением *цис*-циклич. ацетата, но все исследованные *цис*-кислоты имели ациклич. строение. Г. Б.

**71623 Д.** Исследование таутомерии эфиров ароматических пировиноградных кислот. *Донахью* (A study of the tautomerism of esters of aromatic pyruvic acids. Donahue William Edwin. Doct. diss., Lehigh Univ., 1955), Dissert. Abstr., 1955, 15, № 11, 2011 (англ.)

Исследована таутомерия эфиров общей ф-лы  $\text{RCH}_2\text{COCO}-\text{OCH}_3$  (или  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ), где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 2-хинолил (I), 3-хинолил (II), 4-хинолил, 2-хиноксалил (III), 2-бензоксалил (IV), 2-бензотиазолил (V), 1- $\text{C}_{10}\text{H}_7$  (VI), 2- $\text{C}_{10}\text{H}_7$  (VII), 2-тиенил, 2-пиримидил (VIII), 4-пиримидил (IX), 3-пиридазил (X), 2-пиразил (XI). Кристаллич. эфиры почти нацело энолы; в р-ре медленно (от трех дней и более) устанавливается кетоэнольное равновесие, причем содержание энла у I, VIII и IX свыше 90%, у III, X и XI 72—85%. Р-ры II, VI и VII, неспособных к образованию внутрикомплексных соединений, содержат менее 60% энла. Содержание энла в V выше, чем в VI. Проведены также спектральные исследования. Все эфиры имеют одну или несколько полос поглощения в области свыше 290 мк. Г. Б.

**71624 Д.** Стереохимия кетоэнольных превращений. *Сини* (Stereochemistry of enolizationketonization reactions. Snee Richard Allen. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstr., 1955, 15, № 10, 1730 (англ.)

На примерах 6  $\alpha$ -дейтеро-3 $\beta$ -ацетоксистероидов (I) и его 6  $\beta$ -дейтероэпимера (II) изучалась стереохимия кетоэнольных превращений. Энολизация I и II в присутствии  $\text{HBr}$  показывает, что H или D, находящийся в аксиальном положении при  $\text{C}_6$ , обладает несколько большей тенденцией к отщеплению, хотя по стереохим. соображениям предпочтительно отщепление полюсного заместителя. Соответствие при кетонизации энла 3 $\beta$ -ацетоксистероидов-7 действием  $\text{DBr}$  или  $\text{CH}_3\text{COOD}$  образуется преимущественно II. Для дейтеростероидов особенно удобен при определении состава смесей метод инфракрасной спектроскопии. В. П.

См. также: Строение органич. соед. 70896, 70897, 71264, 71267, 71729, 71814, 71816, 71817, 71836, 71844, 71851, 73399, 73411, 73648. Реакц. способность 71174, 71175, 71711, 71758, 71759, 71764, 71772, 71774, 71844, 71851. Механизмы и кинетика р-ций 70894, 71083, 71166, 71172, 71175, 71176, 71179, 71181, 71184, 71185, 71187, 71188, 71191—71196, 71199—71204, 71225, 71234, 71235, 71316—71318, 71757, 71772, 71773, 71794, 72040, 73917

## СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**71625.** Конференция по новейшим достижениям preparативной органической химии секции органической химии Королевского голландского химического общества 23 и 24 февраля 1956 г. в Эйндховене. (Symposium over Moderne ontwikkelingen in de praeparatieve organische chemie gehouden door de Sectie voor organische chemie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging op 23 en 24 febr., 1956 te Eindhoven.—), Chem. weekbl., 1956, 52, № 22, 369 (голл.)

О новейших методах замещения водорода галоидами. Бикел (Bickel A. F.). Обзор. Библ. 48 назв. Применение

ацетиленовых соединений в органическом синтезе. Аренс (Arens J. F.). Обзор. Библ. 53 назв. Реакции присоединения по  $\text{C}=\text{C}$  связи. Койман (Kooyman E. C.). Обзор. Библ. 35 назв. Реакции замещения в пиридине и N-окисях пиридина. Хертот (Hertog H. J.). Обзор. Библ. 61 назв. Галоидирование и восстановление в стероидной химии. Дорп (Dorp D. A. van). Обзор. Библ. 31 назв. Синтез соединений с мечеными атомами. Халберстадт (Halberstadt J.). Обзор. Библ. 44 назв. И. Ц.

**71626.** Реакция Иощича. Бергельсон Л. Д. Реакции и методы исследования орган. соединений, кн. 4., Госхимиздат, 1956, 7—158. Обзор. Библ. 398 назв. И. Ц.

**71627.** Перекристаллизация небольших количеств (мг) органических веществ. Райт (Crystallization of milligram quantities of organic compounds. Wright George), Canad. J. Technol., 1954, 32, № 6, 250—252 (англ.)

Описан прибор, позволяющий перекристаллизовывать небольшие кол-ва в-в (1—100 мг) с миним. потерей в-ва и р-рителя. Прибор состоит из пробирки (100  $\times$  15 мм) с двумя отводами, в расширении которых находятся ватные тампоники. В-во и р-ритель помещают в пробирку, нагревают, затем р-р выдувают через боковое отверстие. Н. М.

**71628.** Альдолизация и кетолизация, катализируемые анионообменниками. Палло, Аустервейль (Aldolisations et cétoisations catalysées par échangeur d'anions. Pallaud Robert, Austerweil Victor G.), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 4, 506—508 (франц.)

В присутствии сильнощел. ионообменников при комнатных (за несколько дней) или несколько повышенных (за несколько часов) т-рах диэтиловый эфир ацетондикарбоновой к-ты дает с формалином (а также с паральдегидом и пр.) продукты конденсации с I или 2 молями альдегида (напр.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CHO})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), выход ~60%. Такая же р-ция свойственна и ароматич. альдегидам — из салицилового альдегида образуется дикумарилкетон. Эфиры малоновой к-ты в присутствии анионитов вступают в р-цию конденсации с альдегидами жирного ряда до  $\text{C}_7$ , а также с ароматич. и гетероциклич. альдегидами с образованием продуктов типа  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}(\text{OH})(\text{CHR})\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Характер р-ции определяется стабильностью применяемых ионообменников в условиях р-ции; иногда активны не сами ионообменные в-ва, а продукты их распада. Из числа анионитов наиболее легко распадаются полиэтиленполиамин. В. В.

**71629.** Восстановление некоторых органических соединений боргидридом калия. Хюлс, Симон (Réduction de quelques substances organiques par le borohydride de potassium. Huls R., Simon Yvette), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1956, 25, № 1, 89—92 (франц.)

Проведено восстановление с помощью  $\text{KBH}_4$  (I) масляного (II), кротонового (III), коричневого (IV) альдегидов, циклогексанона (V), халкона (VI) и дибензалацетона (VII). К 0,03 моля I прибавляют 0,11 моля альдегида или кетона в 150 мл воды или  $\text{CH}_3\text{OH}$ , после стояния при ~20° продукты р-ции извлекают эфиром. II—VII восстанавливаются в соответствующие спирты с выходами: II и V 60%, III 55%, VI и VII (0,02 моля I на 0,04 моля в-ва) 100%. Кумарин, фталевый ангидрид, N,N-диэтилбензамид и этиловые эфиры бензойной и коричной к-т не реагируют с I при кипячении 6—8 час. в эфире, тетрагидрофуране или  $\text{CH}_3\text{OH}$ . И. М.

**71630.** Каталитическая дегидратация 1,1,1-трихлор-2-метилпропанола-2 хлористым тионилем. Промежуточное образование хлорсульфинового эфира. Кандигер, Пледжер, Отт (Catalysis of the dehydration of 1,1,1-trichloro-2-methyl-2-propanol via thionyl chloride. Intermediate chlorosulfonic ester formation. Kündiger



Donald G., Pledger Huey, Ott Louis E.) J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6659—6660 (англ.)

Дегидратация 1,1,1-трихлор-2-метилпропанола-2 (I) в 3,3,3-трихлор-2-метилпропен-1 (II) под действием  $\text{SOCl}_2$  катализируется добавкой аминов или их солей. Анилин (III), *трет*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (IV),  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$  (V), N, N-диметиламин (VI) и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  (VII) не вызывают побочных р-ций; добавка других аминов дает наряду с II 3—10% 1,1,3-трихлор-2-метилпропена-1, который является единственным продуктом р-ции (выход 88%) в присутствии  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$  (0,013 экв). Р-ция между I и  $\text{SOCl}_2$  идет через промежуточное образование хлорсульфинового эфира (VIII). Чистый VIII получают за 1 час в присутствии пиридина (IX). Без IX р-ция длится 8 час. и дает лишь 73% нечистого VIII. 1 моль I, 4 моля  $\text{SOCl}_2$  и катализатор (кол-во см. ниже) нагревают при 79° до прекращения выделения HCl и фракционируют; II, т. кип. 130—137°,  $n_D^{20}$  1,4790—1,4793. Приведены эквивалентные доли аминов и выход II в %: III, 0,06, 79; IV, 0,007, 79; *трет*-октиламин, 0,007 74, V, 0,04, 78; пиперидин, 0,01, 79; дифениламин, 0,035, 76; VI, 0,055, 83, VII, 0,05, 83; хинолин, 0,0085, 93; IX, 0,012, 83;  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ , 0,02, 82; хлоргидрат III, 0,025, 78. Постепенно нагревают до 79° 2 моля  $\text{SOCl}_2$ , 500 мл  $\text{CCl}_4$ , 1 моль I и 0,06 моля IX; после выделения 1 моля HCl отгоняют р-ритель в вакууме; выход VIII 100%, т. пл. 56,5—57,5°, гидролизует. Нагреванием 0,49 моля VIII, 1,5 моля  $\text{SOCl}_2$  и 0,03 экв IX (7 час., 79°) получают 78% II. Б. М. 71631. Синтез ацетиленов истощающим метилированием. Слободин Я. М., Селезнева Н. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 691—693

Разработан общий метод синтеза малодоступных енинов и простейших ацетиленов термич. разложением сполна замещ. ненасыщ. бис-аммонийных оснований типа  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{NR}^+(\text{CH}_3)_3]\cdot(\text{OH})_2^-$ , где R =  $\text{CH}_3$  (I). Термич. разложение  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3](\text{OH})_2^-$  (II) приводит к  $\text{C}_2\text{H}_2$ , а I — к гексен-2-ину-4 (III); строение III доказано гидрогенизацией над Pt (поглощает 3 моля  $\text{H}_2$ ) и спектром комб. рас. (наличие частот 1577, 1936  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующих сопряженные енины, и 2137, 2222  $\text{cm}^{-1}$  — двузамещ. ацетилены). I синтезируют бромированием гексадиена-2,4 (IV) до  $\text{CH}_3\text{CHNBrCH}=\text{CHCHNBrCH}_3$  (V) и последующим взаимодействием с  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Смесь  $\text{BrNC}=\text{CHBr}$  и избытка  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  выдерживают в запаянной ампуле при ~20° 2 месяца, отгоняют избыток  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , промывают соль абс. эфиром и сушат. Полученный II нагревают с 40%-ным р-ром KOH (избыток 15—20%, 10—15 мин.), выход  $\text{C}_2\text{H}_2$  80%. К р-ру IV в  $\text{CCl}_4$  медленно добавляют теоретич. кол-во  $\text{Br}_2$  в  $\text{CCl}_4$  (—40°, перемешивание), продукт р-ции промывают водой и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; при перегонке получают V, выход ~100%, т. кип. 66,5°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5355,  $d_4^{20}$  1,6216. К охлажд. р-ру V в эфире или  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют при перемешивании р-р  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  в том же р-рителе, смесь выдерживают 10—15 дней при ~20°, выход I ~100%. I при перегонке с 40%-ным р-ром KOH (избыток 10%) разлагается с образованием III, выход 85%, т. кип. 88—89°,  $n_D^{20}$  1,4918,  $d_4^{20}$  0,7710. Г. В.

71632. Термическое хлорирование пропана. Кренцель Б. А., Топчиев А. В., Ильина Д. Е., Докл. АН СССР, 1956, 107, № 1, 89—92

Изучалось хлорирование  $\text{C}_3\text{H}_8$  (I) в проточной системе при мол. отношении  $\text{I} : \text{Cl}_2 = 2 : 1$  и объемной скорости 30 час.<sup>-1</sup>. Хлорирование начинается при 180°; с повышением т-ры растет степень использования  $\text{Cl}_2$ , причем более быстро в реакционной трубке, заполненной отрезками стеклянной палочки, чем в пустой; при 300° в обоих случаях достигается 100%-ное использование  $\text{Cl}_2$ . Эти результаты объяснены цепным механизмом р-ции. Изменение объемной скорости в пределах 11—85 час.<sup>-1</sup> мало влияет на состав

продуктов хлорирования. При  $\text{I} : \text{Cl}_2 = 4 : 1$  т-ра почти не влияет на отношение между моно- и дихлорпропанами, продукт р-ции содержит 81,2—83,9% моноклорпропанов (из них 57,2% 1-хлор- и 42,8% 2-хлорпропана) и 16, 1—18,8% дихлорпропанов, среди них все возможные изомеры. При  $\text{I} : \text{Cl}_2 = 2 : 1$  повышение т-ры р-ции от 310 до 398° приводит к повышению содержания дихлорпропанов от 20,2 до 34,3% и трихлорпропанов от 1,5 до 7,7%. К. П. 71633. Дегидрохлорирование 1,1,1,3-тетрахлор-3-метилбутана. Топчиев А. В., Богомолова Н. Ф., Гольдфарб Ю. Я. Докл. АН СССР 1956, 107, № 3, 420—423

Присоединением  $\text{CCl}_4$  к изобутилену в присутствии перекиси бензоила при 116—120° получили 1,1,1,3-тетрахлор-3-метилбутан (I), выход 70—78%, т. кип. 64—65°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4850,  $d_4^{20}$  1,342. Побочно образуется продукт присоединения  $\text{CCl}_4$  к *изо*- $\text{C}_4\text{H}_8$  в отношении 1:2;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , выход 3—5%, т. кип. 80—90°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4970. I подвергли дегидрохлорированию в присутствии  $\text{FeCl}_3$  с образованием 1,1,3-трихлор-3-метилбутана-1 (II). В присутствии  $\text{AlCl}_3$  дегидрохлорирование практически не идет. 80 мл I, 90 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 1 г  $\text{FeCl}_3$  кипятили 3,5 часа в струе  $\text{N}_2$ , получили II, т. кип. 32,5/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4740. 80 мл I, 405 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 1,5 г  $\text{FeCl}_3$  нагревали в автоклаве 3,5 часа при 125—130° и давлении до 1150 атм. Получено 10 г в-ва, вероятно, продукта конденсации I с  $\text{C}_6\text{H}_6$ , т. кип. 70—124°/2—3 мм,  $n_D^{20}$  1,5340. При действии на I небольшого избытка KOH в р-ре какого-либо спирта получили эфиры соответствующих спиртов общей ф-лы  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{OR})\text{Cl}$  (III) (приведены R, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ):  $\text{CH}_3$ , 43/7, 1,4670,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 49/7, 1,4620, 1,1262;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 60—64/7, 1,4720, —. При обработке  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$  или спирт. KOH I или его метилового эфира получена β,β-диметилакриловая к-та (IV), выход 50%, т. пл. 70° (из воды). Повторной обработкой III (R =  $\text{CH}_3$ ) спирт. KOH также получена IV. К. П.

71634. Парофазное бромирование галоидных алкилов. Хараш, Зимт, Ньюденберг (Vapor phase bromination of alkyl halides. Kharasch M. S., Zimmt Werner S., Nudenberg Walter, J. Organ. Chem., 1955, 20, № 10, 1430—1442 (англ.)) Изучалось парофазное фотобромирование галоидных алкилов при 100°/200—760 мм. Обсуждаются механизмы р-ций с участием свободных радикалов. В 623 г  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  при 100°/520 мм за 11 час. вводили 220 г  $\text{Br}_2$ . Получены бромистый пропилен, выход 71% (выходы везде в % от вошедшего в р-цию  $\text{Br}_2$ ), т. кип. 61,4—61,6°/50 мм,  $n_D^{20}$  1,5195 и 1,2,3-трибромпропан, 18%, т. кип. 92—93°/10 мм, т. заст. 16,27°,  $n_D^{20}$  1,5860. Аналогично из 776 г *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  (100°/760 мм, 10 час., 232 г  $\text{Br}_2$ ) синтезирован 2,2-дибромпропан, 85%, т. кип. 46,0—46,2°/70 мм,  $n_D^{20}$  1,4983; из 509 г  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  (100°/760 мм, 9 час., 240 г  $\text{Br}_2$ ) получены 1-хлор-1-бромпропан, 45%, т. кип. 45,96—46,01°/75 мм,  $n_D^{20}$  1,4691, и 1-хлор-2-бромпропан, 45%, т. кип. 50,52—50,56°/75 мм,  $n_D^{20}$  1,4788; из 1200 г  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$  (100°/200 мм, 17 час., 495 г  $\text{Br}_2$ ) синтезированы: 1,2-дибромбутан, 30%, т. кип. 60,2°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,5146; 1,3-дибромбутан, 13%, т. кип. 69—71°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,5090—1,5091; трибромбутан (II), 30% и 1,2,3,4-тетрабромбутан (II), 10%, т. пл. 116°; из 571 г *атор*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  (100°/250 мм, 5 час., 270 г  $\text{Br}_2$ ) получены 2,2-дибромбутан, 19%, т. кип. 63,2—63,4°/50 мм,  $n_D^{20}$  1,5007, *мезо*-2,3-дибромбутан, 22%, т. кип. 72,7—73,0°/50 мм,  $n_D^{20}$  1,5108,  $d_4^{20}$  1,7820, рацемич. 2,3-дибромбутан, 10%,  $d_4^{20}$  1,7915, I, 34%, т. кип. 62,6—64,6°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5685—1,5698, II, 6%, из 571 г  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  (100°/500 мм, 7 час., 315 г  $\text{Br}_2$ ) образовались 1-хлор-1-бромбутан, 23%, т. кип. 68,4—68,7°/75 мм,  $n_D^{20}$  1,4670, 1-хлор-2-бромбутан, 23%, т. кип. 73,2—73,3°/75 мм,

$n_D^{20}$  1,4788, и 1-хлор-3-бромбутан, 46%, т. кип. 82,9—83,0/75 мм,  $n_D^{20}$  1,4770; из 398 г втор- $C_4H_9Cl$  (100°/760 мм, 4,5 часа, 240 г  $Br_2$ ) образовался 2-хлор-2-бромбутан, 80%, т. кип. 45,2—45,3°/50 мм,  $n_D^{20}$  1,4653; из 575 г  $C_4H_9Br$  (198°, 10 час., 180 г  $Br_2$ ) синтезирован  $CH_3CHBr_2$ , 86%, т. кип. 49,32—49,38°/100 мм,  $n_D^{20}$  1,5132. 700 г  $K_2C_2H_2Cl$  (III) фотохлорировали при 100°/760 мм. Получены 1,1-дихлорпропан (IV), 10%, т. кип. 88,0°, 1,2-дихлорпропан (V), 27%, т. кип. 97,4°,  $n_D^{20}$  1,4396, 1,3-дихлорпропан (VI), 14%, т. кип. 121,2°,  $n_D^{20}$  1,4500. В 707 г III при 760 мм и —78° пропускали смесь  $Cl_2 + N_2$  до поглощения 25 г  $Cl_2$ . Получено 5% IV, 30% V и 15% VI. Дано подробное описание ивиров. К. П.

**71635. Образование неопентилового спирта из изобутилена в реакции гидроформилирования.** Уэндер, Фелдман, Метлин, Гуинн, Орчин (Formation of neopentyl alcohol from isobutylene in the hydroformylation reaction. Wender Irving, Feldman Juliam, Metlin Sol, Gwynn Bernard H., Orchin Milton), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5760—5761 (англ.)

Изучая р-цию гидроформилирования  $тгет-C_4H_8OH$  (I) смесью  $CO + H_2$  в присутствии карбонила кобальта с последующим гидрированием продуктов р-ции над скелетным Ni, авторы обнаружили образование неопентилового спирта (II). Этот факт опровергает правило (Keulemans A. I. M. и др., Recueil trav. chim., 1948, 67, 298) о невозможности гидроформилирования  $тгет-C$ . Р-ция протекает через образование изобутилена. При контактировании 10,7 моля I в 2-этилгексанол и  $Co_2(CO)_8$  над  $Co-Th-MgO$ -кисельгуровым катализатором при 267 ат и 200° при скорости газа ( $H_2:CO$ ) 102 л/час и жидкости 200 мл/час получают после гидрирования над скелетным Ni и разгонки II, выход 4,1% и  $изо-C_5H_{11}OH$  (III), выход 60%. В автоклав, охлажденный льдом, помещают 3,3 моля жидкого изобутилена, 200 мл  $n$ -гексана и 10 г карбонила кобальта, нагревают синтетич. газом (2:1) до 250 ат и нагревают до 121°, добавляют новые порции газа и под конец нагревают до 185° (2 часа). Жидкий продукт р-ции гидрируют над скелетным Ni при 160—180°, 200 ат  $H_2$ . Выделить II в индивидуальном виде не удается; его образование обнаруживают масс-спектрографич. анализом в фракциях от 90 до 112°, выход 1,2%. Кроме того получается III, выход 46,8%. Н. Г.

**71636. Расщепление 2,2-диалкидиолов-1,3, катализируемое основаниями.** Браннок, Ларпин (The base-catalyzed cleavage of 2,2-dialkyl-1,3-diols. Branock Kent C., Larpin Gerald R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 6052—6053 (англ.)

При нагревании 2,2-диметилпропандиола-1,3 (I) с каталитич. кол-вом Na происходит расщепление по схеме:  $HOCH_2C(CH_3)_2CH_2OH + RO^- \rightarrow ROH + HOCH_2C(CH_3)_2CH_2O^- \rightarrow HOCH_2C(CH_3)_2CH_2O^- + CH_2O + RO^-$ ;  $2CH_3O^- \rightarrow CH_3OH + CO$  (V);  $CH_3O^- + CH_3CH_2CH_2OH \rightarrow RO-CH_2OH + CH_3CH_2CH_2CHO$  (VI). Выделены II, IV, V и VI. Аналогично, при расщеплении 2,2-диэтилпропандиола-1,3 (VII) выделены 2-этилбутанол-1 (VIII), IV, V и 2-этилмасляный альдегид (IX); из 2-метил-2-пропилпропандиола-1,3 (X) получены 2-метилбутанол-1 (XI), IV, V и 2-метилвалериановый альдегид (XII). 2, 2, 4-триметилпентандиол-1,3 (XIII) распадается с образованием, преимущественно, II и VI, а также IV, V и 2,4-диметилпентаноно-3 (XIV); в сходных условиях 2-этилпропандиол-1,3, пропандиол-1,3 и бутандиол-1,3 расщепляются лишь в малой степени. Бутиловый эфир оксиметилсульфусной к-ты (XV) при нагревании с Na дает полиэфир и небольшое кол-во IV, V и бутилового эфира изомасляной к-ты (XVI); 3-амино-2,3-диметилпропанол-1 не изменяется. Р-р I с Na в 0,96 моля I нагревают при 145—

175° до прекращения отгонки продуктов разложения (3 часа). Разгонкой дистиллата получают: 0,14 моля VI, т. кип. 63—65°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 186—187°; IV и II, выход 0,49 моля, т. кип. 106—108°, 3,5-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 86—87°. Из 0,75 моля VII и I с Na получают 0,37 моля V, 0,38 моля IV, т. кип. 63—65°, ДНБ, т. пл. 107—108°; 1—2 г VI и VIII, выход 0,43 моля, т. кип. 146—149°, ДНБ, т. пл. 50—51°. Из I моля X и I с Na получают: 0,53 моля V; 0,53 моля IV; 0,06 моля XII, т. кип. 114—118°, ДНФГ, т. пл. 102—104°; 0,57 моля XI, т. кип. 145—149°, ДНБ, т. пл. 49—50°. Из 0,59 моля XIII и 0,8 г Na получают (130—155°, 35 мин.): 0,03 моля V; 0,05 моля IV; 0,11 моля VI; 0,62 моля II; 0,04 моля XIV, т. кип. 123—125°, ДНФГ, т. пл. 85—86°, и 0,03 моля изобутилового эфира изомасляной к-ты, т. кип. 145—150°. Нагревают 0,57 моля XV и I с Na до 140—185° (30 мин.), получают: 0,11 моля V; 0,11 моля IV; 0,28 моля бутилового спирта и 0,02 моля XVI, т. кип. 154—155°,  $n_D^{20}$  1,4032. О. О.

**71637. Метод синтеза  $\alpha$ -ацетилено- $\delta$ -этиленовых спиртов.** Колонж, Фалькоте (Procédé de préparation d'alcools  $\alpha$ -acétyléniques  $\delta$ -éthyléniques. Colonge Jean, Falcotet Robert), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 11, 1484—1486 (франц.)

$\alpha$ -Ацетилено- $\delta$ -этиленовые спирты синтезируются путем взаимодействия  $Si$ -производных  $\alpha$ -ацетиленовых спиртов (I) ( $I = HOCH_2C \equiv CH$  или  $(CH_3)_2C(OH)C \equiv CH$  (Ia)) с галогенидами аллильного типа (II —  $CH_2 = CHCH_2Cl$ ,  $CH_2 = C(CH_3)CH_2Cl$  или  $C_6H_5CH = CHCH_2Br$ ).  $Si$ -производные I получают, обрабатывая I р-рами  $SiCl_4$  и  $NH_4Cl$  в присутствии тесретич. кол-ва  $NH_4OH$ , затем быстро прибавляют II (20—35°, 1—2 часа, атмосфера  $N_2$ ). Продукт р-ции отгоняют с паром или извлекают эфиром. Синтезируются (перечисляются продукт р-ции, выход в %, т. кип. °C/мм,  $n_D$  (т-ра):  $d_4$  (т-ра)): гексен-5-ин-2-ол-1, 12, 74/13, 1,4820 (22), 0,980 (24); фенилуретан, т. пл. 63° (из петр. эф.); 5-метилгексен-5-ин-2-ол-1, 13,85/14, 1,4770 (20), 0,927 (21); фенилуретан, т. пл. 70° (из петр. эф.); 2-метилгептен-6-ин-3-ол-2, 53, 68/13, 1,4613 (18), 0,890 (18) (гидрирован в 2-метилгептанол-2, т. кип. 68°/17 мм); 2,6-диметилгептен-6-ин-3-ол-2, 50, 75/12, 1,4640 (20), 0,886 (21); 2-метил-7-фенилгептен-6-ин-3-ол-2, 38, 124/2, 1,5568 (21), 1,002 (21). Из Ia и  $CH \equiv CCH_2Cl$  получен 2-метилгептадин-3,6-ол-2, выход 32%, т. кип. 88°/17 мм,  $n_D^{20}$  1,4900  $d_4^{22}$  0,942, возможно содержит изомер  $(CH_3)_2C(OH)C \equiv CCH = C = CH_2$ . Е. К.

**71638. Присоединение  $\alpha, \beta$ -дихлорэтиловых эфиров к изопрену.** Кокер, Бьорисон, Лондерган, Джонсон (The addition of  $\alpha, \beta$ -dichloroethyl ethers to isoprene. Coker James N., Bjornson August S., Londergan Thomas E., Johnson John R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5542—5545 (англ.)

$\alpha, \beta$ -Дихлордиэтиловый (I),  $\alpha, \beta$ -дихлорэтилпропиловый (II) и  $\alpha, \beta$ -дихлорэтилбензиловый (III) эфиры присоединяются к изопрену (IV) в присутствии  $TiCl_4$  с образованием соответственно 5-этоксис-(V), 5-изопропоксис-(VI) и 5-бензилоксис-1,6-дихлор-3-метилгексена-2 (VII). Эти соединения имеют строение аналогичное группе, состоящей из 7 атомов C и находящейся в конце боковой цепи витамина А. Аллильный хлор у них легко замещается на алкокси или ацетоксигруппы. С 1,5-диалкокси-6-хлоргексенами-2 проведены р-ции замещения алкоксигруппы и ее удаления вместе с хлором действием Na. Строение 1-метокси-3-метил-5-этоксис-6-хлоргексена-2 (VIII) доказано озонлизом. В 8,0 моля винилэтилового или винилизопропилового эфира пропускали  $Cl_2$  при т-ре от —50 до —60° до появления желтой окраски. Удаляли избыток  $Cl_2$  струей  $N_2$  и добавляли 100 г  $Na_2CO_3$ . Получали соответственно I, выход 48%, т. кип.

51—53°/30 мм,  $n_D^{20}$  1,4420, или II, выход 54%, т. кип. 48—49°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4390. В смесь 1,47 моля винилбензилового эфира и 200 г  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  пропускали  $\text{Cl}_2$  при т-ре от -40 до -50° до поглощения 1,21 моля  $\text{Cl}_2$ . Избыток  $\text{Cl}_2$  удаляли пропусканием  $\text{Na}_2$  при -30°.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  отгоняли (0°/15—20 мм) и добавляли 40 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при 0°. Получен III, выход 52%, т. кип. 105—110°/5—7 мм,  $n_D^{20}$  1,5285. К смеси 3,5 моля I и II, 800 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 0,125 моля  $\text{TiCl}_4$  прибавляли 3,7 моля IV (0,5 часа, т-ра < 40°). Смесь перемешивали 2,5 часа и промывали 4 раза 1 л воды. Выход V 50—60%, т. кип. 75—78°/0,15 мм,  $n_D^{20}$  1,4772, или VI, выход 55%, т. кип. 80—82°/0,1 мм. К р-ру 0,21 моля  $\text{CH}_3\text{COOK}$  в 100 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавляли 0,21 моля V. Смесь перемешивали 1 час и выделяли 1-ацетокси-3-метил-5-этоксигексен-2, выход 70%, т. кип. 72—74°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,4662. 0,56 моля Na растворяли в 250 мл соответствующего спирта, прибавляли 0,5 моля V или VI за 20 мин. и перемешивали 1,5 часа. Получали VIII, т. кип. 55—57°/0,07 мм,  $n_D^{20}$  1,4578; 1-н-бутокси-3-метил-5-этоксигексен-2, т. кип. 90—92°/0,6 мм,  $n_D^{20}$  1,4564; 1-метокси-3-метил-5-изопропокси-6-хлоргексен-2 (IX), т. кип. 72—74°/0,7 мм,  $n_D^{20}$  1,4570; 1-н-пентокси-3-метил-5-изопропокси-6-хлоргексен-2, т. кип. 95—98°/0,3 мм,  $n_D^{20}$  1,4545; 1-бензоилокси-3-метил-5-изопропокси-6-хлоргексен-2, т. кип. 125—127°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,5044. В р-р 0,05 моля VIII в 60 мл этилацетата пропускали озон при т-ре от -43 до -16°, затем  $\text{Na}_2$ , прибавляли 2,0 г  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и пропускали  $\text{H}_2$  0,5 часа. В продуктах озонлиза идентифицированы  $\text{CH}_2\text{O}$ , глиоксаль и  $\gamma$ -хлор- $\beta$ -этоксипропилметилкетон. К р-ру 0,1 моля фенола в 75 мл абс. спирта прибавляли 0,1 моля  $\text{CH}_3\text{ONa}$  и 0,1 моля VI. Перемешивали 1,5 часа, к фильтрату прибавляли 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , выход 1-фенокси-3-метил-5-изопропокси-6-хлоргексен-2 55%, т. кип. 125—126°/0,2 мм,  $n_D^{20}$  1,5117. Смесь 0,74 моля III, IV,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 0,023 моля  $\text{TiCl}_4$  перемешивали 10 мин. при 25° и 1,5 часа при 25—34°. Выделяли 206 г неочищ. VII, который прибавляли к 0,93 моля  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в 250 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Смесь перемешивали 1 час при 40—55° и выделяли 1-метокси-3-метил-5-бензилокси-6-хлоргексен-2, выход 6%, т. кип. 113—114°/0,2 мм,  $n_D^{20}$  1,5205. 60 мл эфира смешивали с 9,2 г 50%-ной эмульсии Na в керосине и прибавляли 0,1 моля VIII. Смесь кипятитли 3,5 часа. Прибавляли 20 мл абс. спирта, нагревали 0,5 часа и получали 1-метокси-3-метилгексацин-2,5, выход 47%, т. кип. 53—54°/23 мм,  $n_D^{20}$  1,4410, который образуется также действием Na на IX. К. Г.

**71639. О синтезе  $\alpha$ -ацетиленовых эфиров, исходя из истинных ацетиленовых соединений.** Эпштейн (Sur la synthèse des éthers  $\alpha$ -acétyléniques à partir des composés acétyléniques vrais. Epsztein Roland), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 158—160 (франц.)

Ряд  $\alpha$ -ацетиленовых эфиров синтезирован действием монохлор- и дихлорметиловых эфиров на Na-производные моно- и диацетиленов. К 75 мл жидкого  $\text{NH}_3$  и 75 мл безводн. эфира при -70° прибавляют 0,2 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и 2,8 г Na, затем вводят 0,1 моля гексина-1 (I) и за 1,5 часа 0,1 моля  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$  (II) в 100 мл эфира, выдерживают еще 3 часа при -70°, испаряют  $\text{NH}_3$  и обрабатывают 50 мл воды, выход  $\text{C}_4\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$  6,9 г, т. кип. 58°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4330 (17°). Аналогично из 0,01 моля  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ , 4 г Na и 8,1 г II синтезируют  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$  (III), выход 73%, т. кип. 73°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4500 (22,5°); подметилат, т. пл. 166° (из сп.). III гидрируют над скелетным Ni и после подметилирования получают  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ , т. пл. 126—127°. Из 0,15 моля октадина-1,7 (IV), 4 г Na и 0,1 моля II синтезируют  $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$ , выход 40%, т. кип. 97—98°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4620 (21°), после гидрирования получают эфир  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OCH}_3$ , т. кип. 75°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4140 (20°). Из 0,12 моля IV, 7 г Na и

0,2 моля II получают  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$ , выход 47%, т. кип. 96—97°/0,2 мм,  $n_D^{20}$  1,4710 (21,5°), гидрирование которого дает эфир  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCH}_3$ , т. кип. 119°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4290 (21°). Через  $\text{NaNH}_2$  (из 0,32 г-атома Na и 250 мл  $\text{NH}_3$ ) пропускают  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  до черной окраски, затем прибавляют 0,25 моля  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ , выделяют  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$ , выход 30%, т. кип. 70—72°/100 мм,  $n_D^{20}$  1,4150 (19°). Из 5 г Na, 0,2 моля I и 0,05 моля  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$  (V) синтезируют  $\text{C}_4\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9$ , выход 58%, т. кип. 140—142°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4646 (18°). К  $\text{CH}\equiv\text{CNa}$  (из 10 г Na, как описано выше) при -70° прибавляют 0,1 моля V, выделяют  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ , выход 15%, т. кип. 55—57°/65 мм,  $n_D^{20}$  1,4400 (20°). Е. К.

**71640. Синтез кеталей. Механизм реакций.** МакКензи, Стоккер (Preparation of ketals. A reaction mechanism. MacKenzie C. A., Stocker J. H.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 12, 1695—1701 (англ.)

Разработан одноступенчатый синтез кеталей из ортомуравьиного эфира (I), кетона (II), ацетофенона (III), циклогексанона (IV), диэтилкетона (V) и спирта [бутанол-1 (VI), пентанол-1 (VII), октанол-1 (VIII)] в присутствии  $n$ -толуолсульфокислоты (IX):  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{R}_2\text{C}=\text{O} + 2 \text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{R}_2\text{C}(\text{OR}')_2 + \text{HCOOC}_2\text{H}_5$  (X) +  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . При замене VI бутанол-2 (XI) из I, II, XI, и IX получен диэтилкеталь, а не втор-бутилкеталь. При замене I втор-трибутиловым ортомуравьиным эфиром реакция не идет. В отсутствие IX кетали не образуются. Сделан вывод, что источником алкоксильных групп кеталей являются спирты, а не эфиры. Предложена следующая схема р-ции, в которой IX играет роль активатора карбонильного соединения:  $\text{R}_2\text{C}=\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C}^+\text{OH}$   $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$   $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$  (XII) +  $\text{H}^+$ ;  $\text{I} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HC}^+(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $\text{HC}^+(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{XII} \rightarrow \text{R}_2\text{C}^+(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{HC}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (XIV); XIII  $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$   $\text{R}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}^+$ ; XIV  $\rightarrow \text{X} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . 0,3 моля I, 0,25 моля спирта, 1,5 моля спирта и 300 мг IX нагревают так, чтобы отгонка X и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  началась через час после смешения компонентов. По окончании отгонки р-р охлаждают, нейтрализуют и выделяют кеталь. Указаны исходный кетон, спирт, выход кетала в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$  (т-ра в °C),  $d_4$  (т-ра в °C): II, VI, 81, 64/2,3, 1,4128 (20); I, VII, 73, 116/0,05, 1,4360 (20), 0,8423 (20); II, VII, 79, 74,5/1,2, 1,4207 (20), 0,8377 (20); III, VI, 52, 85/0,3, 1,4723 (30), 0,9238 (30); IV, VI, 89, 89,5/1,9, 1,4423 (25); V, VI, 84, 72,4/1,5, 1,4212 (25), 0,8411 (25). При действии спиртов на кетали происходит обмен алкоксильных групп.

Дибутилкеталь ацетона (XV) (47,6 г) при кипячении с 100 мл VII (с отгонкой VI) образует диамилкеталь ацетона, выход 76%, т. кип. 119—122°,  $n_D^{20}$  1,4202 (в этих же условиях, но при добавлении к смеси 0,6 г Na XV не изменяется). Из диэтилкетала диэтилкетона (0,2 моля) и этилгексанола (0,6 моля) аналогично получен 2,2-диэтоксигексан-1,3-диоксолан, выход 94%, т. кип. 61,3°/50 мм,  $n_D^{20}$  1,4190. Из 0,1 моля IV, 0,14 моля I, 0,6 моля VI и 0,5 г IX (при 50—70° и несколько пониженном давлении) получен 1-бутоксициклогексен-1, выход 46%, т. кип. 81—83°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4574. В. Р.

**71641. Реакция кислорода с металлоорганическими соединениями. Новые синтезы гидроперекисей.** Уоллинг, Баклер (The reaction of oxygen with organometallic compounds. A new synthesis of hydroperoxides. Walling Cheves, Buckler Sheldon A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 6032—6038 (англ.)

Показано, что р-ция магниорганич. соединений с  $\text{O}_2$  при низких т-рах может служить препаративным методом получения алифатич. и алициклич. гидроперекисей (ГП). Наилучшие выходы ГП наблюдаются при избытке  $\text{O}_2$ , что достигается медленным прибавлением  $\text{RMgX}$  к



эфирному р-ру  $O_2$  при  $-70^\circ$ . При получении алифатич. ГП выходы уменьшаются в ряду третичная > вторичная > первичная ГП. Ароматич. RMgX при действии  $O_2$  также дают ГП, которые, однако, не удается выделить. Ацетиленовые RMgX реагируют с  $O_2$  крайне медленно. При взаимодействии *трет*- $C_6H_5MgCl$  с *трет*- $C_6H_5OOMgCl$  (I) образуется *трет*- $C_6H_5OH$  с выходом 70%. Полученные результаты подтверждают, что окисление RMgX протекает по схеме:  $RMgX + O_2 \rightarrow ROOMgX$ ;  $ROOMgX + RMgX \rightarrow 2ROMgX$  (Porter C., Steele C., J. Amer. Chem. Soc., 1920, 42, 2650). Обсуждается механизм окисления и высказано предположение, что р-ция не представляет собой радикального цепного процесса, так как добавление легко окисляющихся алифатич. альдегидов, а также дифениламина (ингибитор) не влияет на выход ГП. К 400 мл эфира, насыщ.  $O_2$  при  $-75^\circ$ , добавляя за 2,75 часа 300 мл 1,74 н. р-ра *трет*- $C_6H_5MgCl$  (при перемешивании, в токе  $O_2$ ), затем пропускали  $O_2$  еще 0,25 часа, поднимали т-ру до  $0^\circ$ , смесь разлагали льдом и 6 н. HCl, после обычной обработки выделяли *трет*-бутилгидроперекись (II), выход 82,4%, т. кип.  $34-35/20$  мм, т. пл.  $0,5-2^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,3980$ ,  $d_4^{20} 0,897$ . Аналогично получены (50 мл р-ра RMgX добавляя за 43 мин. к 50 мл эфирного р-ра  $O_2$  при  $-75^\circ$ ) и другие ГП (приведены исходные RMgX, конц-ия его в молях/л, выход ГП в %, определенный титрованием, и константы ГП): *трет*- $C_6H_5MgCl$ , 0,35, 92, т. кип.  $32-33/4,3$  мм,  $n_D^{20} 1,4132$ ,  $d_4^{20} 0,902$ ; 2-н-октилмагнийхлорид, 0,50, 91, т. кип.  $58-59/0,5$  мм,  $n_D^{20} 1,4269$ ,  $d_4^{20} 0,868$ ; борнилмагнийхлорид, 0,55, 90, —;  $C_6H_5MgCl$ , 0,52, 66, т. кип.  $42-43/0,1$  мм,  $n_D^{20} 1,4645$ ,  $d_4^{20} 1,019$ ;  $C_6H_5MgBr$ , 0,69, 30;  $C_6H_5MgCl$ , 0,48, 57 (ГП не выделена);  $C_6H_5MgBr$ , 0,54, 28;  $C_6H_5CH_2MgCl$ , 0,50, 30, т. кип.  $55-57/0,1$  мм; *n*- $C_4H_9MgCl$  (III), 0,60, 57 (ГП не выделена). При окислении *n*- $C_4H_9Li$  и (*n*- $C_4H_9$ ) $_2Zn$  выходы ГП (36 и 48%) оказываются меньше, чем при окислении III. Не выделяя свободную ГП, можно использовать р-р I в эфире для р-ций алкилирования и ацилирования. 0,042 моля  $C_6H_5Br$  прибавляют при  $-75^\circ$  к эфирному р-ру I (получен окислением 35 мл 1,2 н. р-ра RMgX), оставляют при  $\sim 20^\circ$  на 16 час., выделяют этиловый эфир II, выход 22%, т. кип.  $34/84$  мм,  $n_D^{20} 1,3840$ ,  $d_4^{20} 0,810$ . Р-цией I с  $C_6H_5COCl$  получен бензойный эфир II, выход 54%, т. кип.  $64-65/0,04$  мм,  $n_D^{20} 1,4983$ ;  $d_4^{20} 1,048$ . При добавлении ароматич. RMgX (*n*- $BrC_6H_4MgBr$ ,  $C_6H_5MgBr$  и мезитилмагнийбромид) к эфирному р-ру  $O_2$  при  $-75^\circ$  выходы ГП составляют лишь 9,3, 5,2 и 3%. В продуктах окисления найдены, кроме ГП, соответствующие фенолы (выходы 39, 46,5 и 11,5%). Повидимому  $ArOOMgX$  неустойчивы даже при низкой т-ре и реагируют с RMgX в большей степени, чем  $AlkOOMgX$ . При контакте октилмагнийбромид с  $O_2$  в эфире при  $0^\circ$  или при  $26^\circ$  в течение 1 часа поглощается менее 1 мол. %  $O_2$ . При пропускании  $O_2$  через р-р пентилмагнийбромид (12 час.), с последующим гидролизом продуктов р-ции, образуется 4,3% валериановой к-ты. А. Ф.

71642. Расщепление некоторых полиметилолпроизводных. Лукеш, Плешек (Odbourávání některých polymethylolderivátů. Lukáš Rudolf, Plešek Jaromír, Chem. listy, 1955, 49, № 12, 1826—1831 (чеш.); сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 5, 1305—1311 (рем.; рез. русск.)

Исследовано термич. расщепление полиметилольных соединений  $RC(CH_2OH)_3$ , где  $R = CH_2OH$  (I) и  $\gamma$ -пиримидин (II), а также расщепление производных I. Производные I, в которых все  $CH_2OH$ -группы защищены (диизопропилиденпентаэритрит, тетраацетат пентаэритрита), устойчивы и перегоняются без разложения. I и

его производные, в которых остались  $CH_2OH$ -группы (изопропилиденпентаэритрит, моноацетат метилпентаэритрита (III), разлагаются при нагревании на  $CH_2O$ ,  $H_2O$  и 2-оксиметилаллиловый спирт (IV), который далее может превратиться в 2-метилакролеин (V). Монобромгидрин I (VI) образует IV в присутствии  $Ba(OH)_2$  или  $Ag_2O$ . Аналогично I расщепляется при перегонке II, образуя  $CH_2O$ ,  $H_2O$  и 2-(4-пиридил)-пропен-1-ол-3 (VII) с примесью  $\gamma$ -изопропилипиридина (VIII). 34 г I, 15 г формалина и 15 г лед.  $CH_3COOH$  насыщают HCl-газом; перегонкой выделяют III, т. кип.  $142-143/2,5$  мм,  $n_D^{20} 1,4691$ ; диацетат метилпентаэритрита, т. кип.  $135-140/2$  мм,  $n_D^{20} 1,4540$ . При нагревании I до  $350^\circ$  получают 60% V, т. кип.  $67-72/745$  мм; семикарбон, т. пл.  $195-197^\circ$  (из воды); динитроенилгидразон, т. пл.  $199-200^\circ$  (разл.) II при  $250^\circ/25$  мм дает VII, т. кип.  $118^\circ/1$  мм,  $128-130/2$  мм,  $n_D^{20} 1,5745$ ;  $d_4^{20} 1,1232$ ; хлоргидрат, т. разл.  $> 260^\circ$ , очень гигроскопичен; пикрат, т. пл.  $130-131^\circ$  (разл., из воды); фенилуретан, т. пл.  $158^\circ$  (разл., из этилацетата); VIII, т. кип.  $168-170/745$  мм,  $n_D^{20} 1,5380$ ,  $d_4^{20} 0,9722$ ; пикрат, т. пл.  $163-164^\circ$  (из бзл.). 68 г I кипятят с 36 г 66%-ной HBr и 80 г лед.  $CH_3COOH$  (12 час.), добавляют за 2 часа 60 г HBr и 20 г  $CH_3COOH$ , кипятят 18 час., перегоняют в вакууме до  $100^\circ/12$  мм, остаток кипятят со спиртом ( $2 \times 200$  мл), р-ритель отгоняют в вакууме, остаток промывают 300 мл эфира и извлекают кипящим  $CHCl_3$ , выход VI 40%, т. пл.  $76^\circ$ . При кипячении V с  $Ba(OH)_2$  (или  $Ag_2O$ ) в воде образуется 62% IV (т. кип.  $79-80/2$  мм,  $n_D^{20} 1,4732$ ,  $d_4^{20} 1,0813$ ; диацетат, т. кип.  $90-91/14$  мм,  $n_D^{20} 1,4381$ ) и в-во, т. кип.  $115/0,5$  мм, которое затвердевает в гигроскопич. кристаллы; ацетат,  $C_{11}H_{16}O_6$ , т. кип.  $145-146/14$  мм,  $n_D^{20} 1,4465$ . 1 г VII кипятят 22 часа с 20 г 56%-ной HJ или гидрируют I в лед.  $CH_3COOH$  над  $PtO_2$ , получают  $\gamma$ -изопропилипиридин (IX); пикрат, т. пл.  $135-136^\circ$ , IX образуется также при восстановлении VIII HJ. VII и VIII при действии Na в спирте дают  $\gamma$ -изопропил- $\Delta^3$ -пиперидин; пикрат, т. пл.  $170-170,5^\circ$  (из воды). Jan Kovář.

71643. Действие смешанных магнийорганических соединений на дикетен. Жибо, Вильмар (Action des organo-magnésiens mixtes sur le dicétène. Gibaud Alain, Willemart Antoine, Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 432—441 (франц.)

При взаимодействии дикетена (I) с  $C_6H_5MgBr$  (II) протекают 2 конкурирующие р-ции: А) расщепление I с образованием  $CH_3COC_6H_5$  (III) и  $(C_6H_5)_2C(OH)CH_3$  (IV) и Б) полимеризация I в  $C_6H_5O_4$  (V). С алифатич. RMgX р-ция А идет в незначительной степени; с  $MgJ_2$  количественно протекает р-ция Б. Рассмотрен механизм р-ций А и Б, исходя из известных вариантов ф-лы строения I: ацетилкетена (VI), циклобутандиона-1,3 (VII),  $\beta$ -кетолактона (VIII), и винилацето- $\beta$ -лактона (IX). С целью исследования А изучалось действие  $C_6H_5COCl$  (X) на комплекс, образующийся из I и II. При этом получены  $(C_6H_5CO)_2CH_2$  (XI) и  $(C_6H_5CO)_2CH$  (XII). Образование XI и XII может быть объяснено, исходя из VI, VII и IX. Механизм Б изучался путем действия  $MgJ_2$  на I. Образование V может быть объяснено ф-лами VI, VIII и IX. Ф-ла VIII, не объясняющая А, лучше всего объясняет Б; и наоборот, VII лучше всего объясняет А и не объясняет Б; таким образом, заключения о строении I сделать нельзя. Показано, однако, что I не имеет активного водорода. К 0,3 моля II в 300 мл эфира прибавляют 0,1 моля I в 200 мл эфира, тотчас же гидролизуют (р-рами  $NH_4Cl + HCl$ , несколько часов), вытяжку обрабатывают 0,5 н. NaOH (вытяжка XIII). Шел. экстракт соединяют с водн. слоем после р-ции, подкисляют, извлекают эфиром (вытяжка XIV). Из XIII 3-кратным повторением осаждения петр. эфиром и перегонкой маточного р-ра в вакууме выделяют III, выход 25%, и IV, выход 40%. Из XIV (кон-

центрирование, охлаждение твердым  $\text{CO}_2$ ) выделяют **V**, выход 20%. **I** при взаимодействии  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg}$  (Decombre J., C. r. Acad. Sci., 1941, 213, 179) (1 : 3 в молях), как описано выше, дает **III**, выход 30%, и **IV**, выход 50%. Аналогично проводят р-ции со следующими  $\text{RMgX}$  (перечислены  $\text{RMgX}$ , выходы в % кетона, карбинола, **V**):  $\text{CH}_3\text{MgI}$ , <2, <2, 30;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ , <5, <5, 30;  $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ , 8, 15, 25; цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr}$ , 10, 12, 20;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$ , 5, 10, 20;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ , 25, 40, 20;  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{MgBr}$ , 40, 0. К реакционной смеси из 0,05 моля **I** и 0,15 моля **II** в 150 мл тетрагидрофурана прибавляют 0,15 моля **X** и кипятят 2 часа, отгоняют 120 мл тетрагидрофурана, прибавляют 250 мл эфира и 0,15 моля диоксиана, фильтруют через целит, фильтрат перегоняют, выделяют 25 г бензоата  $\omega$ -хлорбутанола. Остаток после отгонки промывают последовательно спиртом и ацетоном. Гидролизом продукта 15%-ной  $\text{HCl}$  + эфир выделяют **XI**. Часть, нерастворимую в эфире, растворяют в воде, извлекают большим кол-вом эфира и перегоняют, получают после обработки  $\text{C}_6\text{H}_6$  (нагревание) 0,5 г **XII**. К р-ру  $\text{MgI}_2$  (из 0,011 моля  $\text{Mg}$  и 0,0105 моля  $\text{I}$  в 25 мл эфира) постепенно прибавляют 0,02 моля **I**, тотчас же гидролизуют 10 мл воды, из эфирн. слоя выделяют **V**, выход 94%.

Е. К.

**71644. Новый метод удлинения цепочки кислот на пять атомов углерода. Синтез  $\epsilon$ -кетокислот.** Плесек (Nová metoda k prodloužení řetězce kyselin o pět uhlíků. Synthesa  $\epsilon$ -ketokyselin. Plešek Jaromír, Chem. listy, 1955, 49, № 12, 1840—1843 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 5, 1312—1316 (нем.; рез. русск.)

Из магнийбромалкоголята  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)=\text{CO}-$

$\text{MgBr}$ , полученного из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  и этилового эфира циклопентанон-1-карбоновой-2 к-ты (**I**), образуются при р-ции с соответствующим хлорангидридом к-ты, дихлорангидридом или моноклорангидридом эфира дикарбоновой к-ты этиловые эфиры 2-ацилциклопентанон-1-карбоновой-2 к-ты; последние после омыления и декарбоксилирования путем кипячения с 5%-ным р-ром  $\text{NaHCO}_3$  дают соответствующую  $\epsilon$ -кетокислоту. Ангидриды к-т в описанных условиях не реагируют. Получены следующие  $\epsilon$ -кетокислоты общей формулы  $\text{RCO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  (далее перечисляются R, выход в %, т. пл. в  $^\circ\text{C}$  (из петр. эф.-блз.), т. пл. сублимации в  $^\circ\text{C}$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\text{CH}_3$ , 18, 34, 145—146;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 58, 52, 190;  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , 70, 43, 154—155;  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , 44, 68, 125—126;  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ , 79, 72, 138;  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2$  (**II** к-та), 75, 77—78, 128—129;  $\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ , 62, 68—69, 181—182;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 59, 78, 190—191; (далее т. пл. к-т из воды),  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2$ , 60, 111, 201—202;  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3$ , 10 (из **I** и глутарового ангидрида), 115—116, 179—180;  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4$ , 60, 110—111, 190—191;  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5$ , 40, 130—131, —;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_2$ , 22, 103—104 (из бзл.-хлф.), 139—140. Нагреванием 2 часа 4 г **II** с 2,25 г  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  и 26 г  $\text{KOH}$  до  $130^\circ$  синтезирована 1-пентадеценкарбоновая-15 к-та, выход 78%, т. пл.  $49^\circ$  (из петр. эф.). Antonin Emr

**71645. Заместительное присоединение у олефиновых эфиров.** Лора-Тамайо, Мартин-Панисо, Боннет (La adición sustituyente en esteres olefinicos. Lora-Tamayo M., Martín-Panizo F. Bonnet F., An. Real. Soc., española fis. y quim., 1955, B51, № 12, 711—720 (исп.; рез. англ.)

Изучена конденсация метиловых эфиров винилуксусной (**I**), кротоновой (**II**), метакриловой (**III**), аллилуксусной (**IV**) гексен-5-овой (**V**) и гексен-3-овой (**VI**) к-т с маленым ангидридом (**VII**) в условиях р-ции заместительного присоединения по Альдеру. **I** не реагирует с **VII**. Конденсация ( $200^\circ$ , 7—8 час.) 20 г **IV** (получен кипячением к-ты с  $\text{CH}_3\text{OH}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , т. кип.  $125\text{--}126^\circ$ ) с 10%-ным избытком **VII** приводит после этерификации ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кипячение 8 час.) полученного продукта к 11,7 г триметилового эфира гексен-2-трикарбоновой-1,5,6 к-ты,

т. кип.  $154\text{--}155^\circ/0,9$  мм, гидразид, т. пл.  $176^\circ$  (разл., из водн. сп.); строение триметилового эфира подтверждено озонированием ( $\text{CHCl}_3$ , обработка по Wei-Yuan-Huang, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5920) и выделением из продуктов озонлиза триметилового эфира трикарбаллиловой к-ты. Аналогичная конденсация по типу р-ции заместительного присоединения со сдвигом двойной связи происходит между **V** и **VII** (т. кип.  $122^\circ/33$  мм, получен этерификацией к-ты  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ); из 4,6 г **V** и 3,5 г **VII** после обработки (как указано выше) получено 2,2 г триметилового эфира гептен-3-трикарбоновой-1, 6, 7 к-ты, т. кип.  $117^\circ/10\text{--}2$  мм; гидразид, т. пл.  $177\text{--}178^\circ$  (разл.); строение эфира подтверждено озонированием с образованием метилового эфира янтарной к-ты и трикарбаллиловой к-ты. Из 11 г **VI** и **VII** ( $210^\circ$ , 9 час.) получено 3,55 г триметилового эфира 2-пропенилбутантрикарбоновой-1,3, 4 к-ты, т. кип.  $153\text{--}155,5^\circ/1,75$  мм, строение последнего доказано озонлизом с образованием  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и триметилового эфира 2-формилбутантрикарбоновой-1,3, 4 к-ты; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл.  $124^\circ$ . Из 10 г **II** и 11 г **VII** получен с выходом  $\sim 3\%$  триметиловый эфир 1-винилпропантрикарбоновой-1,2,3 к-ты, т. кип.  $98,5^\circ/2\text{--}10\text{--}3$  мм; структура которого подтверждена озонлизом с образованием  $\text{CH}_2\text{O}$  и озонлизом по методу, указанному выше (см. ссылку №2) до тетраметилового эфира пропантетракарбоновой-1,1,2,3 к-ты,  $n_D^{20}$  1,4476. Из 10 г **III** получено 2,1 г триметилового эфира 1-метиленбутантрикарбоновой-1,3, 4 к-ты, т. кип.  $123,5\text{--}126^\circ/0,5$  мм, озонлиз его дал  $\text{HCHO}$  и триметиловый эфир бутанон-1-трикарбоновой-1,3, 4 к-ты; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл.  $234\text{--}235^\circ$  (из сп.-ацетона). Воспроизведена также конденсация метилового эфира ундециленовой к-ты (**VIII**) с **VII** ( $200^\circ$ , 2 часа, атмосфера  $\text{N}_2$ ) по Pösch (Ross, Gebhart Fred, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1373), подтверждено, что в результате образуется триметиловый эфир додецен-4-трикарбоновой-1,2,12 к-ты, строение которого доказано озонированием ( $\text{CCl}_4$ ,  $-15^\circ$ , обработка водой) с образованием азелановой и трикарбаллиловой к-т. **II** — **VI**, **VIII** и полученные из них триметиловые эфиры характеризованы ИК-спектрами (даны кривые). Л. Я.

**71646. Винилирование и образование ацилалей.** Херд, Роч, Хафман (Vinilation and the formation of acylals. Hurd Charles D., Roach Robert, Huffman C. W., J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 104—106 (англ.)

Показано, что винилирование алиловых полуэфиров янтарной (**I**), адипиновой (**II**), себаценовой (**III**) и фумаровой (**IV**) к-т ациленом (**V**) в присутствии их  $\text{Hg}$ -солей,  $\text{BF}_3$  и  $\text{HF}$  приводит не только к аллилвиниловым эфирам этих к-т [соответственно (**VI**), (**VII**), (**VIII**) и (**IX**)], но и к ацилалям типа выделенных в случае **I** и **II** этилиден-бис-(аллилового эфира янтарной к-ты) (**X**) и этилиден-бис-(аллилового эфира адипиновой к-ты) (**XI**). Образование ацилалей происходит, повидимому, в результате присоединения исходного полуэфира к образующемуся в ходе р-ции виниловому эфиру. Моноэтиловый эфир фумаровой к-ты (**IVa**) гладко присоединяется к этилвиниловому эфиру фумаровой к-ты (**XII**) в присутствии  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  (**XIII**), давая этилиден-бис(этиловый эфир фумаровой к-ты) (**XIV**). Винилирование адипиновой (**XV**) и себаценовой (**XVI**) к-т винилацетатом (**XVII**) приводит к виниловым (соответственно (**XVIII**) и (**XIX**)) и 1-ацетоксэтилвиниловым ((**XX**) и (**XXI**)) эфирам этих к-т. С изопропилацетатом (**XXII**) **XV** и бензойная к-та дают ангидриды. **I**, **II**, **III** и **IV** получают из соответствующих полных эфиров: полный эфир в равном объеме дибутилового эфира кипятят 3—6 час. в присутствии конц.  $\text{HCl}$  с пятикратным избытком к-ты, добавляют аллиловый спирт и кипятят еще 5 час; полуэфир и к-ту извлекают р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , промывают эфиром и после подкисления извлекают эфиром. **I**, т. кип.  $148^\circ/8$  мм, т. пл.  $\sim 5^\circ$ ; **II**,  $168\text{--}170^\circ/9,5$  мм,  $\sim 6^\circ$ ; **III**,  $205\text{--}208^\circ/9$  мм,  $34\text{--}35^\circ$ ,

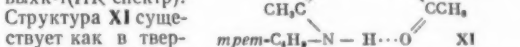
IV, 145—149°/9 мм, 66—68°. VI, VII, VIII, IX и XII получают по общей методике. В 50—160 г полуэфира растворяют при нагревании HgO (1 г на каждые 50 г), смешивают с 50—100 мл диоксана, добавляют 0,2—0,5 г гидрохинона или пирогаллола (XXIII) и катализатор (1 г BF<sub>3</sub> в 5 г взятого полуэфира; для начала р-цию берут ~1/3 этого р-ра и 8—10 капель 47%-ной HF, далее добавляют по мере надобности). Смесь насыщают вычисленным кол-вом V (22—36 час.); фильтрат после отделения полимерных в-в разбавляют эфиром, исходный полуэфир извлекают р-ром NaOH и NaHCO<sub>3</sub>, а остаток разгоняют. Выход VIII 70%, остальных 45—53%, считая на вступивший в р-цию эфир. VI, т. кип. 110°/10 мм; VII, 135—136,5°/9 мм; VIII, 143—144°/2 мм; IX, 100—101°/9 мм,  $n_D^{25}$  1,4725,  $d_4^{25}$  1,0799; XII, 95°/13 мм,  $n_D^{25}$  1,4592,  $d_4^{25}$  1,0703. Из остатков после отгонки VI и VII двукратной перегонкой выделяют X и XI (после первой перегонки промывают р-ром NaHCO<sub>3</sub>). X, выход 12 г (из 95 г VI), т. кип. 186—187°/3 мм; XI, 4 г (из 158 г VII), 206°/1 мм. 109,5 г XV, 344 г XVII, 4 г (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Hg и 1 г XIII кипятят 2 часа, отделяют избыток XV, р-ром NaHCO<sub>3</sub> извлекают моновиниловый эфир XV, выход 22% (неочищ.), т. кип. 170,5°/15 мм, т. пл. 38,5—40°; из нейтр. части получают XVIII, выход 33,3%, т. кип. 126—133°/15 мм,  $n_D^{25}$  1,4510,  $d_4^{25}$  1,0460. В тех же условиях (нагревание 36 час.) из 73 г XV и 322 г XVII получают XVIII, выход 40 г и (из фракции 167—177°/15 мм, промытой NaHCO<sub>3</sub>) XX, выход 11,4 г (неочищ.), т. кип. 128°/3 мм,  $n_D^{25}$  1,4435; гидролиз XX дает ацетальдегид. Аналогично из 50,5 г XVI и 172 г XVII [2 г (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Hg, 0,5 г XIII и 0,5 г пирогаллола; 100°, 40 час.] получают 1,6 г этилденацетата, т. кип. 167°/750 мм; XIX, выход 21,3 г (неочищ.), 172°/12 мм,  $n_D^{25}$  1,4544,  $d_4^{25}$  0,9929 и XXI, 205—209°/12 мм,  $n_D^{25}$  1,446,  $d_4^{25}$  1,022. Из IVa и XII (по 0,144 моля; 0,6 г XIII, 0,2 г XXIII, 100°, 17 час.) получают XIV, выход 7,1 г, т. кип. 162°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,4638. 36,5 г XV, 100 г XXII, 2 г (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Hg, 0,5 г XIII и 0,5 г XXIII нагревают при ~100° 9 час., фильтруют и упаривают; получают адиновый ангидрид, выход 26,2 г, т. кип. 135—190°/8 мм, т. пл. 60—64° (из ацетона). В тех же условиях из 50 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH получают бензойный ангидрид (90%), т. кип. 192—193°/8 мм, т. пл. 41,5—42,5°. О. О.

**71647. Об ангидридах алкилщавелевоуксусных кислот.** Шрейбер (Sur quelques anhydrides alcoyloxalacétiques. Schreiber Jean), С. г. Acad. sci., 1956, 242, № 1, 139—141 (франц.)

При действии конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на эфиры алкилщавелевоуксусных к-т (I) образуются соответствующие ангидриды (II), из которых взаимодействием с NH<sub>3</sub> (сухим или водн.) получают с выходом ~100% амиды α-кетокислот (III): R'ООСНСRСООК I → RНСООСО II + 3 NH<sub>3</sub>OH → RCH<sub>2</sub>COCONH<sub>2</sub> III 1 объем I + 2 объема H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> оставляют на холоду 24 часа, II извлекают кипящим C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и перекристаллизуют из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. II дают красное окрашивание с перхлоратом железа в спирт. р-ре, титруются как дикислоты, во влажном воздухе гидролизуются, образуя α-кетокислоты. III мало растворимы в воде, легко гидролизуются (к-тами и щелочами) до соответствующих α-кетокислот. Получены II и III (указаны R, т. пл. II и III в °C): C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 88—89, 109; C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, 90, 111; C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 91, 114; C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, 92, 116; C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, 94, 118; C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, 95, 119. Л. К.

**71648. Комплексные соли монозамещенных амидов с галловодородными кислотами и галогенидами.** Уайт (Complex salts of monosubstituted amides with the hydrohalic acids and the halogens. White Emil H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6215—6219 (англ.) Синтезированы соли CH<sub>3</sub>CONH-*mpem*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (A): A·HBr (I), A<sub>2</sub>·HBr (II), A<sub>2</sub>·HBr·Br<sub>2</sub> (III), A<sub>2</sub>·HJ·J<sub>2</sub> (IV), A<sub>2</sub>·HBr·

Cl<sub>2</sub>·(V), A<sub>2</sub>·HBr·J<sub>2</sub> (VI), A<sub>2</sub>·HCl (VII) и A<sub>2</sub>·HCl·Br<sub>2</sub> (VIII). VII неустойчива; V, VI, VII, и VIII не выделены в чистом виде; I, II и VII — гигроскопичны. III бромнрует циклогексен (IX) с образованием *транс*-1,2-дибромциклогексана (X). IV отвечает строению [A<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>J<sub>2</sub><sup>-</sup> (УФ-спектр). Катионам II, III, V, VI, VIII отвечает строение (XI), аналогичное строению димеров карбоновых к-т (ИК спектр). Структура XI существует как в твердых солях, так и в р-рах. Получены также соли CH<sub>3</sub>CONH-*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (Б), CH<sub>3</sub>·CONH-*втор*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (В) и CH<sub>3</sub>CON (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Г). Через р-р 0,0379 моля А в 25 мл CHCl<sub>3</sub> пропускают 30 мин. безводи. HBr, прибавлением CCl<sub>4</sub> осаждают I, выход 95%, т. пл. 152° (разл.). По 0,00393 моля А и 0,00393 моля I растворяют в 5 мл CHCl<sub>3</sub>, прибавлением CCl<sub>4</sub> осаждают II, выход 87%, т. пл. 126—127°. Аналогично из II и Br<sub>2</sub> получают III, выход ~90% (неочищ.), т. пл. 126—127° (возгонка при ~50°/0,01 мм). При отгонке части р-рителя из III в большом избытке CHCl<sub>3</sub>, содержащем спирт, в р-ре остается II. 0, 0435 моля А в ~100 мл воды прибавляют к 47,8 мл р-ра, содержащего 0,0217 моля J<sub>2</sub> и 0,0217 моля HJ. Осаждают смесь IV и А·HJ·1/2 H<sub>2</sub>O, из которой IV извлекают эфиром и осаждают пентаном, т. пл. IV 114—115°. В 20 мл CHCl<sub>3</sub>, ~15 мин. пропускают Cl<sub>2</sub>, р-р прибавляют к 0,00608 моля II в 10 мл CHCl<sub>3</sub>; CCl<sub>4</sub> осаждают V, выход 82%, т. пл. 126—127°. 0,00305 моля II в 10 мл CHCl<sub>3</sub> прибавляют к 31,8 мл J<sub>2</sub> в CHCl<sub>3</sub>, содержащем 0,00305 моля J<sub>2</sub>; CCl<sub>4</sub> осаждают VI, выход 85%, т. пл. 125—127°. Через А в CCl<sub>4</sub> пропускают HCl, осаждается VII, т. пл. 104—110°. 14 мл р-ра А в CCl<sub>4</sub>, содержащем 0,014 моля А, прибавляют к смеси 3 мл р-ра Br<sub>2</sub> в CCl<sub>4</sub> (0,007 моля Br<sub>2</sub>) и 69 мл р-ра HCl в CCl<sub>4</sub> (0,007 моля HCl). Получают VIII, выход 42% (из CHCl<sub>3</sub> + CCl<sub>4</sub>), т. пл. 109—111°. Аналогично I получают В·HBr, т. пл. 117—120°. Аналогично IV получают Б·HJ<sub>2</sub> (черное масло). Из (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH и (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O получают Г, перегоняют над КОН при 20 мм, через Г в CHCl<sub>3</sub> пропускают HBr ~1 час. Смесь эфира в CCl<sub>4</sub> осаждают Г·HBr, т. пл. 123—125°. Смесь эквимольных кол-в Г·HBr и А дает соль (А + Г)·HBr. К 0,02 моля IX в 35 мл CHCl<sub>3</sub>, охлажд. до -60°, прибавляют 0,02 моля III в 75 мл CHCl<sub>3</sub> (защита от влаги), промывают NaHSO<sub>4</sub>, А извлекают водой. После перегонки CHCl<sub>3</sub>-слоя получают X, выход 64%, т. пл. -3°, т. кип. 46—47°/0,5 мм,  $n_D^{25}$  1,5495. Е. К.



**71649. О различных ацетоксипроизводных нитрилов масляной или кротоновой кислоты.** Дюше (Sur divers acétoxynitriles butyriques ou crotoniques. Ducher Suz a n n e, m - l l e), С. г. Acad. sci., 1956, 242, № 15, 1897—1899 (франц.)

В развитие предыдущей работы (см. РЖХМ, 1955, 28840) с целью получить оксипроизводные нитрилов непредельных к-т осуществлен пиролиз нитрила 3,4-ди-ацетоксимасляной к-ты (I) пропусканием паров I через кварц при 550—600°/13 мм; получена смесь CH<sub>3</sub>COOH и нитрилов γ-ацетоксикротоновой к-ты (II) — *транс*-(IIa) и *цис*-(IIб) изомеров; оба изомера идентифицированы по спектрам комб. расс. (СПК). Омылением IIб эквимольным кол-вом водн. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на холоду получена смесь *транс*-изомера нитрила γ-оксикротоновой к-ты (III) (бензоат, т. пл. 44,5°, димер (IV), т. пл. 167°) и неидентифицированного в-ва (повидимому *цис*-изомера) с т. кип. 108—114°/10 мм,  $n_D^{19,5}$  1,4622,  $d_4^{19,5}$  1,058, также образующего IV при добавлении Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; омылению, омылению сопровождается *цис-транс*-измерением IIa, в тех же условиях, сразу дает IV. Омыление IIa в более жестких условиях (конц. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, продолжительное кипячение до полного отщепления NH<sub>3</sub>) дает (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCOON)<sub>2</sub>, т. пл. 235° (см. Rambaud, Boudet,



Bull. Soc. Chim., 1943, 10, 407) с незначительной примесью  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Строение **IIa** подтверждено сравнением СПК со спектром **II**, полученного встречным синтезом действием  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (**V**) на **III**, приготовленный по ранее описанному методу (Van Dormael, M. m. Acad. Roy Belg., 1945, 20, № 4). **I** с выходом 74% получен кипячением 2 часа нитрила 3,4-диоксимасляной к-ты с избытком **V**; более осторожное ацетилирование приводит к моноацетиловому производному (**VI**), которое при обработке избытком **V** дает 56% **I**. Приведены т. кип. в  $^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ ,  $n_D$  (в скобках т-ра) и  $d$  (в скобках т-ра) **I**, **II**, **V**: **I**, 132—134/4, 1,4382 (19,5), 1,151 (19,5); **IIa**, 107,5—109/12, 1,4522 (20), 1,067 (20); **IIb**, 97—98,5/11, 1,4512 (19,5), 1,073 (19,5), **VI**, 144—146/4, 1,450 (15,5), 1,167 (15,5). А. К.

**71650. Получение 1,3-динитропарафинов конденсацией нитропарафинов с альдегидами. Бакман, Атвуд** (Condensations of nitroparaffins with aldehydes. Preparation of  $\gamma$ -dinitroparaffins. Bachman G. Bryant, Atwood Mark T.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 484—486 (англ.)

Первичные нитропарафины конденсируются с  $\text{CH}_2\text{O}$  в присутствии вторичных аминов, образуя 1,3-динитроалканы  $(\text{RCHNO}_2)_2\text{CH}_2$  (**I**) ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$  и  $\text{C}_3\text{H}_7$  выделены в виде диастереоизомеров (ДС)). В присутствии  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  выход **I** 1—1,5%; авторы полагают, что вторичные амины участвуют в образовании промежуточных соединений типа оснований Манниха:  $\text{R}_2\text{NH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{RCHNO}_2 \rightarrow \text{RCH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NR}_2 \rightarrow \text{RCNO}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{I}$ . С  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  образуются не **I**, а спирты, напр., 1,1,1-трихлор-3-нитропентанол-2 (в оригинале 1,1,2-трихлор...); вторичные нитропарафины и  $\text{CH}_2\text{O}$  также дают спирты (напр., 2-метил-2-нитропропанол из  $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$ ). **I** получают также из  $\beta$ -нитроспиртов и нитропарафинов, но в этой р-ции наблюдается расщепление нитроспирта и полученные **I** по составу не отвечают продукту прямой конденсации. 2—3 моля нитропарафина, 1 моль параформа и 0,05 моля амина (лучше  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  или  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$  или  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}$ ) кипятят несколько часов, охлаждают, нейтрализуют, отгоняют низкокипящие в-ва в вакууме, **I** отделяют или отгоняют с паром. Перечисляются **R**, выход % (на прореагировавшее нитросоединение), т. пл. в  $^{\circ}\text{C}$  (из эф. при  $\sim 70^{\circ}$ ):  $\text{CH}_3$ , 4, 43—44;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 20, 32;  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , 20,7, 55—56 (жидкий ДС, выход 13,3%,  $n_D^{20}$  1,4432,  $d_4^{20}$  1,075);  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ , 15,7, 121—122 (второй ДС, 13,3, 55—57),  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ , 13,0, 70 (**IIa**) (второй ДС (**IIb**), 12,0, 44). ДС **IIa** и **b** разделены кристаллизацией из спирта. Р-ция  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  приводит лишь к осмолению. Р-р **I** в спирт.  $\text{NaOH}$  разбавляют 10% водн.  $\text{NaOH}$  и бромруют  $\text{Br}_2$ ; получены  $(\text{RCBrNO}_2)_2\text{CH}_2$  (перечисляются **R**, т. пл. в  $^{\circ}\text{C}$  (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 75;  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , 105—106;  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ , 127;  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ , 84. 0,5 моля 2-нитробутанола-1, 1 моль 1-нитробутана с 0,13 моля  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  в 100 мл  $\text{CHCl}_3$  кипятят 14 час., отгоняя воду. При охлаждении выделяется 4,6-динитроноан, выход 6 г, т. пл. 53—54 $^{\circ}$ . Г. К.

**71651. Реакции этилениминов. VI. Пикраты. Клапп, Рик, Монид, Шац** (Reactions of ethylenimines. VI. Picrates. Clapp Leallyn B., Rick Edward A., Moniz William B., Schatz Virginia B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5116—5118 (англ.)

Пикрат 2,2-диметилэтиленимина (**I**) перегруппировывается в полярных р-телях в пикамид 1-амино-2-метилпропанола-2 (**II**). Нагреванием **I** со спиртами и фенолом получают пикраты  $\beta$ -аминоэфиров  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OR})\text{CH}_2\text{NH}_2$ . 24 г **I** и 15 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  кипятят 1 час,  $\text{CH}_3\text{CN}$  удаляют продувкой воздуха, добавляют 3 мл этилацетата и при  $0^{\circ}$  выделяют **II**, выход 40%, т. пл. 160,6—161,6 $^{\circ}$  (возгонка при 140 $^{\circ}$ /0,4 мм). Строение **II** доказано синтезом из пикрил-

хлорида и 1-амино-2-метилпропанола-2. Смесь 0,07 моля **I** с 0,21 моля фенола нагревают 2 часа при 80 $^{\circ}$ , через  $\sim 12$  час. фильтруют, добавлением к фильтрату 40 мл 95%-ного спирта и затем 40 мл 50%-ного спирта получают осадок, из которого 95%-ным спиртом извлекают 20% пикрата  $\beta$ -феноксизобутиламмония, т. пл. 200—200,5 $^{\circ}$  (из абс. сп.) Из **I**, *гем*-диметилэтиленимина (т. кип. 124—126 $^{\circ}$ ) и этилэтиленимина (т. кип. 103—104 $^{\circ}$ ) так же получают пикраты аминоэфиров  $\text{R,R}'(\text{R}'')\text{OCCCH}_2\text{NH}_2$  (даны **R**, **R'**, **R''**, выход в %, т. пл. в  $^{\circ}\text{C}$ ): **H**,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 88, 121—123; **H**,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 91, 149,2—150,4;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , **H**,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 86, 158—159,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , **H**,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 80, 148—150,6;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 83, 177—178,5. 0,003 моля  $\beta$ -феноксизобутиламмония в 5 мл толуола (**III**) добавляют по каплям к 0,003 моля пикриновой к-ты (**IV**) в 10 мл **III**, получают 91% пикрата  $\beta$ -феноксизобутиламмония, т. пл. 194—195 $^{\circ}$  (из абс. сп.). 0,1 моля пикрата  $\beta$ -метоксизобутиламмония в 100 мл воды, 150 мл конц.  $\text{HCl}$  перемешивают 3 часа, экстрагируют **III**, воду испаряют досуха и получают 93% хлоргидрата  $\beta$ -метоксизобутиламмония, смесь которого с 10 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 0,11 моля  $\text{CH}_3\text{ONa}$  нагревают 0,5 часа при 100 $^{\circ}$ , перегонкой выделяют 67%  $\beta$ -метоксизобутиламмония, т. кип. 118—121 $^{\circ}$ . Так же из пикратов аминоэфиров выделяют следующие аминоэфиры (даны **R**, **R'**, **R''**, выход в %, т. кип. в  $^{\circ}\text{C}$ ): **H**,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 83,105—108; **H**,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 54, 92—96;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , **H**,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 56, 138—141;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , **H**,  $\text{CH}_3$ , 67, 118—121,  $n_D^{25}$  1,4112,  $d_4^{25}$  0,8431;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 68, 117—119,  $n_D^{25}$  1,4173,  $d_4^{25}$  0,8606. Сообщение V, см. РЖХим, 1956, 71567.

**71652. О новом синтезе дибромэтилата метил-бис-(диметиламиноэтила)-амина. Бобранский, Якубец, Прелич** (O nowej syntezie dwubromoetylenu metylobis-(dwumetyloaminoetyl)-aminy. Bobrański B., Jakóbiec T., Prelicz D.), Acta polon. pharmat., 1955, 12, № 4, 195—199 (польск.; рез. русск., англ.) Разработан метод синтеза  $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  (**I**) (препарат «пендиомид»). К 450 мл  $\text{HBr}$  ( $d$  1,473) при охлаждении постепенно добавляют 52,5 г диэтилоламина, отгоняют 120 мл дистиллата, слабо кипятят 1 час, отгоняют еще 45 мл, повторяют кипячение и отгонку 6 раз, отбирая последовательно 40, 30, 20, 10, 6 и 3 мл, кипятят 3—4 часа, отгоняют 70 мл жидкости, затем без дефлегматора 65 мл, охлаждают до 45 $^{\circ}$ , добавляют 75 мл сухого ацетона, оставляют 24 часа на льду, выход неочищ.  $\text{HBr} \cdot \text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br})_2$  (**II**) 102—110 г (из ацетона или лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Смесь 30 г **II**, 10 г 92%-ной  $\text{HCOOH}$  и 20 мл 35%-ного  $\text{CH}_2\text{O}$  нагревают 1,5—2 часа до прекращения выделения  $\text{CO}_2$ , кипятят 3—5 мин., упаривают в вакууме досуха, выход неочищ.  $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br})_2 \cdot \text{HBr}$  (**III**) 31 г, т. пл. 147 $^{\circ}$  (из 15 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 20 мл абс. эф.). К р-ру 3,26 г **III** в 25 мл абс. спирта, добавляют 2,5 г  $(\text{CH}_3)_2\text{NCCl}_3$  в 10 мл абс. спирта, слабо кипятят 3 часа, упаривают в вакууме до 10 мл, добавляют 10 мл абс. спирта и р-р 0,7 г  $\text{KOH}$  в 6 мл абс. спирта, обесцвечивают углем, 80—100 мл абс. эфира осаждают **I**, выход 3,5 г (сп. Miescher K., Margher. A., Helv. chim. acta, 1951, 34, 924). Т. А.

**71653. Взаимодействие серы и сернистых соединений с olefinовыми соединениями. VII. Низкотемпературное сульфурование триалкилэтиленов сероводородом-сернистым ангидридом и системой сера-дитиокарбамат цинка. Фармер, Форд, Лайонс** (The interaction of sulphur and sulphur compounds with olefinic substances. VII. Low-temperature sulphuration of trialkylethylenes with hydrogen sulphide-sulphur dioxide, and with a sulphur-zinc dithiocarbamate system. Farmer E. H., Ford J. F., Lyons J. A.), J. Appl. Chem., 1954, 4, № 10, 554—561 (англ.)

С целью исследования механизма р-ции вулканизации каучука серой изучены процессы сульфурования, при которых имеет место низкотемпературная вулканизация: А) поочередная обработка olefinов  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  при  $0^{\circ}$  (Peachey S. J., Skipsey A., J. Soc. chem. Ind. London,

1921, 40, 5т) и Б) сульфирование олефинов серой при  $\sim 20^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCSS}]_2\text{Zn}$  (I). Для осуществления процесса А, повидимому, необходимо триалкилзамещение у двойной связи; при этом образуются  $(\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHR}-\text{SS})_2$ . Предложен механизм р-ции: из  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  образуется  $\text{S}_2$ , замещающая у  $\alpha$ -метилового атома углерода, после чего происходит перемещение двойной связи с образованием  $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHR}-\text{S}-\text{S}-$ , эти радикалы затем соединяются вместе. При процессе Б также образуются диалкенилтетрасульфиды: в малых количествах  $\text{H}_2\text{S}$  катализирует р-цию. При повышенных т-рах на образование диалкенилсульфидов влияет присутствие  $\text{Zn}$ , это же наблюдается и в случае сульфирования олефинов  $[(\text{CH}_3)_2\text{NCSS}]_2$  (II) при  $140^\circ$ .  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  при  $0^\circ$  пропускают поочередно в олефин 2 часа, повторяют 1—2 раза. Через  $\sim 12$  час. (охлаждение) отгоняют в вакууме, остаток растворяют в петр. эфире, отделяют  $\text{S}$  при  $0^\circ$ , фильтрат поворачивают хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выделены: из 106 г 2,4-диметилпентена-2 (III) (т. кип.  $83^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4046) 6,7 г бис-диметилпентенилтетрасульфида (IV),  $n_D^{20}$  1,5670, и небольшое кол-во нечистых ди- и трисульфидов и кислородсодержащих соединений. Из 105 г III после одновременного действия  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  выделено 1,8 г  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{S}_8$  и 2,7 г IV. Из 50 мл III и 5 г S (из  $\text{H}_2\text{S}$  путем пропускания через  $\text{C}_6\text{H}_6$ , насыщ.  $\text{SO}_2$ ) получено 0,3 г нечистого IV (хроматографирование на силикагеле). IV не изменяется при нагревании в вакууме ( $140^\circ$ , 2 часа). Из 40 г 2-метилпентена-2 (V) получено 2,5 г полисульфидной фракции  $\sim \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{S}_4$ . Из 100 мл 2-метилбутена-2 (VI) получено 9,5 г полисульфидной фракции ( $\sim \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}_4$ ),  $n_D^{20}$  1,6120. 72 г 1-метилциклогексена (VII) дают 2 г полисульфидной фракции ( $\sim \text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{S}_4$ ),  $n_D^{20}$  1,6280. Из 31 г 2,6-диметилпентена-2,6 (VIII) получено 8 г ди-декадиенилтетрасульфида (IX) (неочищ.). Из сквалена (X) получен полисульфид ( $\sim \text{C}_{60}\text{H}_{98}\text{S}_4$ ),  $n_D^{20}$  1,5310. Аналогично предыдущему из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$  (р-цию ведут в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) получен нечистый дибензилтетрасульфид, а из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}-(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_4$  (XI). Метод В. Олефин вводят в р-цию с S, I,  $\text{ZnO}$  и (или)  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Zn}$ , иногда несколько секунд пропускают  $\text{H}_2\text{S}$ . Отгоняют в вакууме, ход р-ции определяют по весу осадка, обрабатывают петр. эфиром, после отделения I хроматографируют на силикагеле, полисульфидную фракцию — повторно на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или силикагеле. Из 100 мл III, 1 г S, 1 г  $\text{ZnO}$ , 1 г I (следы  $\text{H}_2\text{S}$ , 19 дней,  $\sim 20^\circ$ ) выделяют 0,72 г неочищ. IV. Использовано 1,3 г III; без  $\text{H}_2\text{S}$  р-ция идет значительно медленнее. При нагревании этой смеси (18 час.,  $50^\circ$ ) образуются такие же полисульфиды, как из III в процессе А. При нагревании смеси в отсутствие  $\text{H}_2\text{S}$  (4 часа,  $83^\circ$ ) выделяют 0,25 г полисульфида, ИК-спектр которого подобен спектру полисульфида, полученного при  $\sim 20^\circ$ . Из 50 г III, 2 г S, 2 г  $\text{ZnO}$  в 2 г I ( $140^\circ$ , 35 мин., запаянная трубка) выделяют 2,7 г того же полисульфида (то же и при  $140^\circ$ , 1 час с заменой I на 0,25 г II). 100 мл V, 1 г S, 1 г  $\text{ZnO}$ , 1 г I, следы  $\text{H}_2\text{S}$  (2 недели,  $\sim 20^\circ$ ) дают  $\sim 0,2$  г полисульфида, образовавшегося без перемещения двойной связи (ИК-спектр). 200 мл VI, 3 г S, 3 г  $\text{ZnO}$ , 3 г I, следы  $\text{H}_2\text{S}$  (2 недели,  $\sim 20^\circ$ ) дают 0,05 г полисульфида, подобного полученному в процессе А; в р-цию вступило 0,1 г VI. Из 100 г VII, 2 г S, 1 г  $\text{ZnO}$ , 0,2 г  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Zn}$  (26 дней,  $\sim 20^\circ$ ) выделено 0,3 г того же полисульфида, что и при (А). Из такой же смеси через 3 дня ( $50^\circ$ ) — 0,7 г полисульфида (использовано 1,4 г VI). 50 г VIII, 1 г S, 1 г  $\text{ZnO}$ , 1 г I, следы  $\text{H}_2\text{S}$  (3 недели,  $\sim 20^\circ$ ) дают 0,3 г нечистого IX. Та же смесь (без  $\text{H}_2\text{S}$ , 24 часа,  $50^\circ$ ) дает 0,3 г IX и  $\text{H}_2\text{S}$ . 120 г III и 104 г II нагревают в вакууме (4,5 часа,  $140^\circ$ ). Жидкую часть перегоняют, выделяют продукты разложения II и, после хроматографирования, 0,1 г смеси моно- и дисульфида гептилгептена, 2 г гептилгептилдисульфида,  $n_D^{20}$  1,5084, 8 г гептилгеп-

тенилтетрасульфида и 2 г высших полисульфидов. 147 г III, 120 г II и 81 г  $\text{ZnO}$  нагревают в вакууме (4,5 часа,  $140^\circ$ ), жидкую часть продукта р-ции перегоняют; после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяют 2 г IV. 0,0658 г XI в 20 мл эфира кипятят 6 час. с 25 мл 0,25 М р-ра  $\text{LiAlH}_4$  в эфире, удаляется 52% S. 6,4 г IV в эфире прибавляют к р-ру 4 г  $\text{LiAlH}_4$  в эфире, перемешивают 3 часа, выделяют 3,7 г диметилпентентиола.  $\sim 0,05$  г полисульфида (из III и S, при  $140^\circ$ ) в 20 мл тетрагидрофурана кипятят с 5 мл 0,6 М  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране, через 1 час удаляется 51% S. Аналогично восстанавливается полисульфид, полученный из III,  $\text{ZnO}$ , S и I. 0,2541 г полисульфида, полученного из X, в 20 мл эфира, после кипячения 4,5 часа с 25 мл 0,5 М  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране, дают 45,5% удаляемой S. Сообщение VI см. J. Soc. chem. Ind. London, 1949, 68, 66. E. K.

**71654. Получение и свойства аминометилсульфоновых кислот. Лакост, Мартелла** (Preparation and properties of aminomethylenesulfonic acids. Lacoste Roger G., Martell Arthur E., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5512—5515 (англ.))

С целью получения в-в, способных образовывать с солями металлов внутрикислотные соединения (BC), синтезирован ряд аминометилсульфоновых к-т. Действием  $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  (I) на соединения, содержащие аминогруппу, получены (здесь и далее  $\text{R} = \text{NaO}_2\text{SCH}_2$ ):  $[\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]\text{R}$  (II),  $[\text{CH}_2\text{N}(\text{R})_2]\text{R}$  (III),  $\text{NaOOCCH}_2\text{N}(\text{R})_2$  (IV),  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})_2$  (V) и  $o\text{-HOOCCH}_2\text{N}(\text{R})_2$  (VI). Р-ция карбоксиметилирования (Smith и др., J. Organ. Chem., 1949, 14, 355) применена для синтеза  $(\text{NaOOCCH}_2)_2\text{NR}$  (VII); из  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  получена  $\text{NR}_3$  (VIII). В синтезированных к-тах по сравнению с соответствующими карбоновыми к-тами сильно понижена основность аминогрупп, а также ослаблена способность к образованию BC с  $\text{Cu}^{2+}$ . К 55 г  $\text{NaHSO}_3$  в 73 мл воды прибавляют 41 г 37%-ного  $\text{CH}_2\text{O}$ , нагревают 30 мин. при  $60\text{--}65^\circ$ , по каплям прибавляют р-р 43 г  $(\text{CH}_2\text{NHC}_4\text{H}_9)_2$  в 75 мл спирта и нагревают 3 часа при  $70\text{--}75^\circ$ , выпадает II, выход неочищ. 70% (из 70%-ного сп.). К р-ру 55 г  $\text{NaHSO}_3$  прибавляют 45 г 37%-ного  $\text{CH}_2\text{O}$  и нагревают 45 мин. при  $75^\circ$ , по охлаждению прибавляют спирт, выделяют I, выход 89%. К 67 г I в 125 мл воды прибавляют 9 г  $(\text{CH}_2\text{NHC}_4\text{H}_9)_2$  в 75 мл воды и нагревают 3 часа,  $\text{CH}_3\text{OH}$  осаждают III, выход (неочищ.) 55% (из 71%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; гигроскопична). К р-ру I, полученному аналогично II, прибавляют спирт. р-р 7 г  $\text{NaOH}$  и 13,2 г глицина, смесь нагревают 3 часа при  $80^\circ$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  осаждают IV, выход 84,7% (из сп. + воды; гигроскопична). К р-ру I прибавляют 10,2 г  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  в 70 мл спирта, смесь нагревают 3 часа при  $75^\circ$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  осаждают V, выход (неочищ.) 66,5% (из сп. + воды с трудом). 104 г  $\text{NaHSO}_3$  прибавляют к 116,7 г 37%-ного  $\text{CH}_2\text{O}$ , нагревают 30 мин. при  $75^\circ$ , постепенно прибавляют 135 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , смесь нагревают 30 мин. при  $75^\circ$ , при охлаждении льдом обрабатывают конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , осаждается  $\text{NH}_4\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (IX), выход 83%, т. пл.  $190\text{--}194^\circ$  (разл.). К р-ру 10 г  $\text{NaOH}$  прибавляют 33,25 г IX, к смеси при  $100^\circ$  прибавляют сначала р-р  $\text{NaCN}$ , а затем по каплям  $\text{CH}_2\text{O}$  (в 3 приема, каждый раз по  $\frac{1}{2}$  кол-ва  $\text{NaCN}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  за 45 мин., всего 50,5 г  $\text{NaCN}$  и 43 г 37%-ного  $\text{CH}_2\text{O}$ ), нагревают еще 24 часа при  $100^\circ$ , р-р выпаривают в вакууме, выделяют VII (из сп. + воды), выход 25%. К р-ру I прибавляют р-р 34,25 г 2  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  и 10 г  $\text{NaOH}$  в 200 мл воды и 150 мл спирта, нагревают 4 часа при  $75^\circ$ , спиртом осаждают VI. В водн. р-р 55,2 г  $\text{NaOH}$ , 51 г IX и  $\text{CH}_2\text{O}$  (75,4 г 37%-ного) за 8 час. пропускают 58,8 г  $\text{SO}_2$ , затем нагревают 3 часа при  $70^\circ$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  осаждают VIII, тригидрат (из водн. сп.). E. K.

**71655. Улучшенный синтез дитиозифров, некоторые реакции их и свойства спектров этих соединений. Марвел, Радзницкий, Брейдер** (An improved preparation of dithioesters and some reactions and spectral properties of these compounds. Marvel C. S.,





3 часа), выход **IV** 79,3%. К р-ру 3,5 г Na-соли *n*-толуол-сульфиновой к-ты в 8 мл  $H_2O$  добавляют 4 мл  $CH_3COOH$  и 1,25 г **III**, встряхивают 5 мин., выход 3-(*n*-толилсульфонил)-2-хлорциклопентанона-1 71,9%, т. пл. 143° (из сп.). Аналогично из 1,5 г **VIII** получают **XI**, выход 43,6%, т. пл. ~150° (разл., из бзл. + петр. эф.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 55012.

Э. Б. 71659. Химия гексахлорциклопентадиена. VI. Аддукты с алкинами по Дильсу-Альдеру. Мак-Би Айдо, Робертс (Chemistry of hexachlorocyclopentadiene. VI. Diels — Alder adducts with alkynes. Mc Bee E. T., Idol J. D., Jr., Roberts C. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6674—6675 (англ.)

Изучалась конденсация гексахлорциклопентадиена (I) с фенилацетиленом (II), *n*-гексином-1 (III) ацилендикарбонной к-той (IV) и *n*-гептином-1 (V). При кипячении (24—120 час.) образуются: из I и II — 1, 4, 5, 6, 7, 7-гексахлор-2-фенилбидикло-[1,2,2]-гептадиен-2,5 (VI), выход 21%, т. кип. 150—152°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5498; из I и III — 1, 4, 5, 6, 7, 7-гексахлор-2-*n*-бутилбидикло-[1,2,2]-гептадиен-2,5, выход 26%, т. кип. 124—128°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5334; из I и IV (в  $C_6H_6$ ) — 1,4,5,6,7,7-гексахлорбидикло-[1,2,2]-гептадиен-2,5-дикарбонная 2,3 к-та, выход 45%, т. пл. 162—163° (из бзл.-ацетона); из I и V — 1,4,5,6,7,7-гексахлор-2-*n*-амилбидикло-[1,2,2]-гептадиен-2,5, выход 18%, т. кип. 160°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5305. На примере VI найден, что дихлорметиленовая группа в аддуктах легко отщепляется: из VI с  $CH_3ONa$  получен 2, 3, 4, 5-тетрахлорбифенил (VII). Авторы считают, что VI дает при этом сначала 7,7-диметоксипроизводное (VIII), которое далее превращается в VII, так как VII получен также при конденсации 5,5-диметокситетрахлорциклопентадиена и II. 0,033 моля VI кипятят 24 часа с р-ром 0,066 моля  $CH_3ONa$  в 75 мл  $CH_3OH$ , выход VII 21%, т. пл. 88—89° (из  $CH_3OH$ ). Сообщение V см. РЖХим, 1956, 39504.

А. Х.

71660. Некоторые структурные и геометрические изомеры 1-циклогексилбутадиена-1,3. Граммитт, Мандел (Some structural and geometric isomers of 1-cyclohexyl-1,3-butadiene Grummitt Oliver, Mandel Zoltan), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 1054—1060 (англ.)

Синтезированы изомерные сопряженные диены: *транс*-1-циклогексилбутадие-1,3 (I), *транс*-1-циклогексилдиен-бутен-2 (II), *транс*-1-циклогексил-1-бутен-1 (III) и 1-бутилендициклогексен-2 (IV) и изучена их относительная устойчивость. I и II получены пирилизмом 1-циклогексил-1-ацетоксибутена-2 (V). При термич. изомеризации (200—240°) 1-циклогексил-3-ацетоксибутена-1 (VI) образуется V; процесс является обратимым, равновесие смещено в сторону образования VI. Этот факт объясняется большей электронодонорной способностью циклогексильной группы по сравнению с метильной. В р-ции получения II пирилизмом VI (Grummitt O., Splitter J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3924), повидимому, образованию II предшествует изомеризация VI в V. III получен термич. изомеризацией I. Строение I установлено дегидрированием его аддукта с малеиновым ангидридом (VII) в дифенил и озонированием, приведшим после окисления к циклогексанкарбонной к-те. *Транс*-конфигурация I подтверждается тем, что он количественно присоединяет VII и образует циклич. сульфон (ср. ссылку). Строение и конфигурация II установлены на основании УФ-спектра, озонирования с образованием  $CH_3COOH$ , окисления воды.  $KMnO_4$  в циклогексане и  $CH_3COOH$  и неспособности реагировать с VII. При действии хлористого 2,4-динитробензолдиазония II дал продукт присоединения невыясненного строения,  $C_{22}H_{20}O_9N_6$  (VIII), содержащий две азогруппы. Не удалось осуществить изомеризацию I в *цис*-изомер. Строение III было установлено дегидрированием аддукта III с VII — 6-этил-3,4-тетраметил-1,2,3,6-тетрагидрофталяевого ангидрида (IX) — в 2-этилнафталин

и синтезом по схеме 1-(1-циклогексенил)-бутанон-1 (X) → 1-(1-циклогексенил)-бутанол-1 (XI) → 1-(1-циклогексенил)-ацетоксибутан (XII) → смесь III и IV. IV образовался, повидимому, вследствие аллильной перегруппировки XII в 1-(α-ацетоксициклогексенил)-бутан. Значения теплот гидрирования указывают, что III заметно устойчивее II, а I немного более устойчив, чем II. Термич. изомеризация I приводит к смеси II и III, при этом относительное кол-во образующегося II больше, чем следовало бы ожидать из его устойчивости. По-видимому, II является первичным продуктом р-ции; это подтверждается получением III термич. изомеризацией II. Приведены УФ-спектры I, II, III и IV и ИК-спектры I, II, III, V, VI и XV. 0,817 моля V пропускают (в токе  $N_2$ ) при 475—480° и давл. 30 мм через слой стеклянных бус длиной 33 см в трубке diam. 20 мм, собирая пирилизат со скоростью 1 капля в 3 сек., остаток от разгонки пирилизата пирилизуют вторично. Выход I 36,9%, т. кип. 64°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,4925,  $d_4^{20}$  0,8346; выход II 7,2%, т. кип. 75°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,5145,  $d_4^{20}$  0,8559. При озонировании р-ра 0,03 моля I в 60 мл  $CH_2Cl_2$  и последующем окислении 30%-ной  $H_2O_2$  получают циклогексанкарбонную к-ту, выход 65%. При аналогичной обработке II получают  $CH_3COOH$  (62%). Окислением II р-ром  $KMnO_4$  получают циклогексанон (выход 13% в виде 2,4-динитрофенилгидразона) и  $CH_3COOH$  (выход 75%). Р-р 0,00565 моля II в 8 мл смеси спирта с эфиром (1:1) обрабатывают при -34° избытком  $Brg_2$ , получают некристаллизующийся бромид. Нитрозохлорид и нитрозит II также не удалось закристаллизовать. К р-ру 1,2 г диазотированного 2,4-динитроанилина прибавляют 1,36 г II, получают VIII, выход 0,2 г, т. разл. 170° (из этилацетата-технич. гексана). I пропускают (в токе  $N_2$ ) при т-ре 600—602° и давл. 40 мм через стеклянные бусы, получают смесь, содержащую 60—65% I, 21—24% II и 14—16% III, т. кип., 76°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,5030,  $d_4^{20}$  0,8538. При окислении III р-ром  $KMnO_4$  получают 3% циклогексанона (в виде 2,4-динитрофенилгидразона) и неразделимую смесь к-т с т. кип. ниже 146°. Смесь III и VII нагревают 5 мин. при 100°, оставляют на 12 час. при 0°, получают X, т. пл. 61,0—61,5° (из технич. гексана). Смесь I и IX и 0,3 г 10%-ного Pd/C нагревают до 320°, из дистиллата получают пикрат 2-этилнафталина, выход 7%. К смеси 1,71 моля циклогексена, 1,65 моля хлористого *n*-бутирила и 800 г  $CS_2$  осторожно прибавляют 1,65 моля безводн.  $AlCl_3$ , перемешивают 2 часа, получают X. Х очищают через семикарбазон (т. пл. 169—171°); выход 47%, т. кип. 91,5—93,5°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4875,  $n_D^{20}$  1,4847. Р-р 0,122 моля в 30 мл эфира обрабатывают р-ром 0,075 моля  $LiAlH_4$  в 120 мл эфира, выход XI 81,5%, т. кип. 86,5—87,5°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4792. Гидрируют XI с Pt (из  $PtO_2$ ) при давл. 2 ат, получают 1-циклогексилбутанол, т. кип. 80—81°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4655. 0,217 моля XI обрабатывают 0,575 моля  $(CH_3CO)_2O$ , выход XII 77,5%, т. кип. 78—79°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4602. При гидрировании XII получают 1-циклогексил-1-ацетоксибутан, т. кип. 85—86,5°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4494. 40 г XII пирилизуют при 475°, получают смесь продуктов р-ции, из которой выделяют III, выход 19%, и IV, выход 13,3%, т. кип. 68°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,4973,  $d_4^{20}$  0,8471. Р-р 2—4 г I, II, III или IV в 25 мл абс.  $CH_3OH$  гидрируют над 0,1 г 10%-ного Pd/C при давл. ~2 ат, экстрагируют технич. пентаном, получают 1-циклогексилбутан, т. кип. 178—180°,  $n_D^{20}$  1,4415—1,4430.

В. А.

71661. Об 1, 3, 4, 5, 6-пентахлорциклогексене-1, полученном из α-изомера гексахлорциклогексана. Трейбс, Фрикке (Über ein 1, 3, 4, 5, 6-Pentachlorcyclohexen-1) aus dem α-Isomeren des Hexachlorcyclohexans. Treibs Wilhelm, Fricke Gerhard), J. prakt. Chem., 1955, 2, № 5-6, 274—278 (нем.)

При действии слабых органич. оснований на  $\alpha$ -гексахлорциклогексан (I) образуется 1,3, 4, 5, 6-пентахлорциклогексен-1 (II), идентичный с пентахлорциклогексеном (III), полученный из  $\gamma$ -гексахлорциклогексана (IV). 1000 г I и 275 г пиридина в 400 г ксилола нагревают 4—6 час. при 110—145°, после отгонки р-рителя и образовавшегося трихлорбензола выход II 35%, т. кип. 125°/6—7 мм,  $n_D^{25}$  1,560,  $d_4^{20}$  1,580. При дегидрохлорировании 460 г I действием 460 г ацетамида (30 час., 135°) выход II 13%. Строение II доказано тем, что при кипячении со спиртовым NaOH он дает трихлорбензол (смесь изомеров, выход 95%), при восстановлении Zn в спирте превращается в хлорбензол, при окислении  $KMnO_4$  дает тетрахлорадипиновую к-ту, т. пл. 269° (из ацетона-воды). II и III обладают одинаковыми константами, дают идентичные фракции при хроматографировании на силикагеле, при хлорировании в мягких условиях (на свету, в  $CCl_4$ , при обычной т-ре) дают 8-гептахлорциклогексан, т. пл. 139—140° (из  $CH_3OH$ ). Образование одного и того же пентахлорциклогексена из I и IV не согласуется с механизмом дегидрохлорирования, предложенным Хьюзом, Ингольдом и Пастернаком (РЖХим, 1955, 37145). А. Ф.

71662. Реакция N-бромсукцинимидом с циклогептатриеном. Драйден, Берджер (The reaction of N-bromosuccinimide with cycloheptatriene. Dryden L., Hugh J., Burgert Bill E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 5633—5637 (англ.)

Взаимодействие N-бромсукцинимидом (I) с циклогептатриеном (II) вместо ожидаемого циклогептатриенилбромидом (III) приводит к N-(циклогептатриен-2,4, 6-ил)-сукцинимиду (IV), сукцинимиду (V) и нестойкому дибромиду (VI), представляющему собой, повидимому, 1,6-дибромциклогептадиен-2,4. Авторы считают возможным, что промежуточно образуется III, который, реагируя далее с I или V, дает IV. Строение IV доказано с помощью ИК- и УФ-спектров, а также образованием N-циклогептатриенилантиарной к-ты (VII), т. пл. 147—148° (из этилацетата), при частичном гидролизе IV и гидрированием Na-соли VII над 5%-ным Pd/C в N-циклогептатриен-2,4-к-ту (VIII), т. пл. 127,5—128, 5°. При полном гидролизе IV 10%-ным р-ром NaOH образуется циклогептатриениламид (IX), выход 39%, т. кип. 60—120°/0,25 мм,  $n_D^{25}$  1,5780; бензоилирование IX приводит к N-циклогептатриенилбензамиду, т. пл. 162—163° (из этилацетата-гексана), который при гидрировании над Pd/C дает N-циклогептатриенилбензамид, т. пл. 130—130, 5° (из этилацетата-гексана). Гидрирование IV в различных р-рителях над Pt- или Pd-катализаторами сопровождается гидрогенолизом C—N-связи и приводит к поглощению более чем трех молей  $H_2$ ; выделить N-циклогептатриенилсукцинимид не удается, однако после частичного гидролиза из реакционной смеси может быть выделена VIII. Гидрирование VII в спирте или этилацетата-гексане также сопровождается гидрогенолизом. Исходный II синтезирован из циклогептена (X) действием I с последующим дегидробромированием образующегося дибромпроизводного, а также восстановлением бицикло-(3, 2, 0)-гептен-2-она-6 (XI) в соответствующий спирт (XII) с дальнейшим сольволизом метансульфоната XII (XIII). При этом побочно образуется эфир неустойчивого строения (XIV) и небольшое кол-во метилфлуорена. Значительно меньшая реакционная способность II в отношении малинового ангидрида (при 5° р-ция не проходит) по сравнению с этиловым эфиром норкадиенкарбоновой к-ты (XV), образующего при 5° соответствующий аддукт, выход 80%, т. пл. 138—139° (из этилацетата-гексана), показывает, что II действительно представляет собой моноциклич. триен. Р-р 25 г II, 48,5 г I и 3,29 г  $(C_6H_5CO_2)_2O$  (XVI) в 900 мл  $CCl_4$  кипятят 4 часа в атмосфере  $N_2$ , выход IV 21, 75 г, т. пл. 145,5—146,5° (из этилацетата), выход V 14 г, выход VI 34, 45 г, т. кип. 80—90°/2 мм. Смесь 34, 5 г X, 140,8 г I и небольшого кол-ва XVI кипятят в 400 мл  $CCl_4$  (2—4 часа), отфильтровывают V, после удаления р-рителя остаток кипятят с хи-

нолином при 140° и 45 мм и отгоняющийся II улавливают пентаном, выход II 20%, т. кип. 116°,  $n_D^{25}$  1,5203—1,5209. XI (см. Blomquist A. T., Kwiatek J., Liebig's Ann. Chem., 1951, 73, 2698) очищался через бисульфитное соединение, выход 8,6%, т. кип. 52—54°/12 мм,  $n_D^{25}$  1,4797. При восстановлении XI  $LiAlH_4$  получают XII, выход 91%, т. кип. 96—98°/38 мм,  $n_D^{25}$  1,4987. К р-ру 129,2 г XII в 350 мл сухого пиридина при —20° прибавляют 135 г  $CH_3SO_2Cl$ , оставляют на несколько часов при —20°, выливают в 1100 г льда + 450 мл конц. HCl, хлороформом извлекают XIII, выход 94%. 207 г XIII прибавляют за 45 мин. к кипящей смеси 750 мл воды, 700 мл лед.  $CH_3COOH$  и 390 г  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$  с отгонкой образующегося II, выход 51, 7%, т. кип. 70,5—75°/145 мм,  $n_D^{25}$  1,5181, который содержит XIV, кипящий при более высокой т-ре. При проведении сольволиза XIII в присутствии  $CH_3COONa$  выход XIV увеличивается, а выход II уменьшается до 30%. Аддукт II с малиновым ангидридом образуется лишь при кипячении 40 час. в р-ре  $C_6H_6$ , выход 64%, т. пл. 104,2—105° (после сублимирования при 100°/0,5 мм; из этилацетата гексана). Установлено на основе ИК- и УФ-спектров, что XV, полученный по описанному методу (РЖХим, 1954, 34086), т. кип. 62—66°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,5056, содержит примесь изомерного эфира, образующегося из XV при нагревании до 150°. Кипячением циклогептиламина с янтарным ангидридом в лед.  $CH_3COOH$  получают VIII, т. пл. 128,5—129,5° (из этилацетата). Приведены ИК-спектры IV и XV и УФ-спектры IV, VII, IX и XV. Л. Х.

71663. *трет*-Бутилбензолы. II. Получение высокоплавкого углеводорода алкилированием 1, 3, 5-три-*трет*-бутилбензола хлористым *трет*-бутилом по Фриделю — Крафтсу. Баркли, Бетс (The *t*-butylbenzenes. II. A high melting hydrocarbon from Friedel-Crafts alkylation of 1,3,5-tri-*t*-butylbenzene with *t*-butyl chloride. Barclay J. Ross C., Betts Eileen E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5735—5737 (англ.)

Углеводород с т. пл. 218,5—219°, полученный ранее (см. сообщение 1, РЖХим, 1956, 46868) при алкилировании 1,4-ди-*трет*-бутилбензола (I) хлористым *трет*-бутилом (II) по Фриделю — Крафтсу, является 1,1,4,4,5,5,8-октаметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантраценом (III). Строение II доказано независимым синтезом и дегидрированием (Pd/асбест, 420°, 18 час.) в производное антрацена (установлено УФ-спектром). Предположение (см. ссылку), что 1,3,5-три-*трет*-бутилбензол (IV) — промежуточное соединение в образовании III из I, подтверждено алкилированием IV с помощью II, ведущим к получению III и изобутана (V). Предложен механизм этой р-ции. Попытки приготовить III из IV действием  $AlCl_3$  или изобутилена и  $AlCl_3$  были безуспешны. К р-ру 46 г  $CH_2 = C(CH_3)CH_2Cl$  в 100 мл абс. эфира прибавляют 6,1 г Mg, кипятят 1 час, обрабатывают смесь водой, выход 2,5-диметилгексана-1,5 (VI) 9 г, т. пл. 118—120°. Через р-р 9 г VI в спирте пропускают до насыщения сухой HCl-газ, выход 2,5-дихлор-2,5-диметилгексана (VII) 4 г, т. пл. 64°. Смесь 3,8 г VII, 8,5 г  $C_6H_6$  и 0,11 г  $AlCl_3$  выдерживают 1 час при —20°, гидролизуют разб. HCl, выход III 2,5 г, т. пл. 220—221° (из бzl.-сп.; 1 : 1). К смеси 1,7 г III, 83 мл  $CH_3COOH$  и 50 мл  $(CH_3CO_2)_2O$  прибавляют 2,5 мл дымящей  $HNO_3$ , нагревают 3 часа при 85—95°, выход нитропроизводного III 1,1 г, т. пл. 263—265° (из бzl.-сп.; 1 : 1). К р-ру 0,04 моля IV в 50 мл  $CS_2$  при —5° прибавляют 0,06 моля  $AlCl_3$  и за 1 час 0,12 моля II, получают III и V. В. А.

71664. Об адамантане и его производных. II. Синтез 1,3-изопропиладамантана. Предварительное сообщение. Ланда, Камычек (O adamantanu a jeho deriváttech II. Synthesa 1,3-diisopropyladamantanu. Předběžné sdělení. Land a S., Kamýček Z.), Chem. listy, 1956, 50, № 3, 388 (чеш.)

Действием  $CH_3MgI$  на диметилловый эфир адамантан-дикарбоновой-1,3 к-ты получен 1,3-бис-( $\alpha$ -оксизпропил)-

адамantan (I), т. пл. 161—163°. I с  $\text{SOCl}_2$  дал 1,3-бис-( $\alpha$ -хлоризопропил)-адамantan, т. пл. 71—72°, из которого путем отщепления HCl получен 1,3-диизопропенилаадамantan, т. кип. 152—155°/15 мм,  $n_D^{20} 1,519$ . Гидрирование последнего на  $\text{PtO}_2$  приводит к 1,3-диизопропилаадамantanу (II), т. кип. 152°/15 мм. II получен также восстановлением I с помощью HJ при 255°. Приведен ИК-спектр II. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 39437. Karel Hejno.

71665. Трифенилен и 2-метилтрифенилен. Бартон, Мак-Ом (Triphenylene and 2-methyltriphenylene. Barton J. W., McOmie J. F. W.), J. Chem. Soc., 1956, March, 796—797 (англ.)

Действием  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  (I) на 2,2'-дибромдифенил (II) получен трифенилен (III).  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Li}$  не реагирует с II. К р-ру I (16 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , 1,5 г Li, 25 мл эф.) прибавляют р-р 8 г II в 50 мл эфира и на следующий день разлагают HCl (к-той), выделяют  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , 1,3 г дифенила, по-видимому, 2-бромдифенил и III, выход 8%, т. пл. 194—195° (из сп.). Так же из  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Li}$  и II получают  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , 1 г 4,4'-диметилдифенила и остаток, из которого выделяют 2-метилтрифенилен (IV) в виде пикрата (т. пл. 191—192° (из сп.)), выход 5%, т. пл. IV 102—103° (из сп.). П. А.

71666. О получении «полибензилов» и «полистильбенов». Шмитт, Комуа, Буатар, Сюке (Sur la préparation des «poly-benziles» et des «poly-stilbènes». Schmidt Josef, Comoy Pierre, Boittard Jean, Suquet Michel), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 636—642 (франц.)

Окислением 4-алкил-4'-фенилацетил-(I), 4-алкил-3'-фенилацетил-(II), или 4- $n$ -алкилфенил-4'-фенилацетил-(III)-дезоксисбензонов  $\text{SeO}_2$  в разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают с хорошими выходами соответственно 4-алкил-4'-фенилглиоксалоил-(IV), 4-алкил-3'-фенилглиоксалоил-(V) и 4- $n$ -алкилфенилглиоксалоил-4'-фенилглиоксалоил-(VI)-бензилов, названные полибензилами (ПБ) (алкил = H (а),  $\text{CH}_3$  (б),  $\text{OCH}_3$  (в)). Аналогичной р-цией 4-окси-4'-фенилацетилдезоксисбензона (Iг), т. пл. 210° (из ацетона) (полученного дегидрированием Iв хлоридоматом пиридина при 220—230°), синтезирован 4-окси-4'-фенилглиоксалоилбензил, выделенный в виде 4-ацетильного производного (IVг). Полученные ПБ восстановлены нагреванием с изопропилом Al в соответствующие спирты, дегидрированные при 270° в 4-алкил-4'-стирил-(VIIа—в), 4-алкил-3'-стирил-(VIIIа—в) и 4- $n$ -алкилстирил-4'-стирил-(IXа—в) стильбены, названные полистильбенами (ПС). ПБ способны к перегруппировке, аналогичной перегруппировке, приводящей к образованию бензильной к-ты; из IVа этим путем получена 4- $\alpha$ -амигдалибензильная к-та, т. пл. 227°. ПС возгораются без разложения при т-рах, близких к 350°, и образуют флуоресцирующие р-ры. Полидезоксисбензоны реагируют с реактивом Гриньяра; так из Iб и  $\text{CH}_3\text{MgI}$  получен 4'-метил-4-фенилдиизопропенил- $\alpha$ -метилстильбен (X), 0,015 моля Iа, 3,5 г  $\text{SeO}_2$ , 30 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 3 мл воды кипятят 2 часа и получают IVа, выхода 4 г, т. пл. 126° (из сп.). Аналогично получают (указаны в-во, т. пл. в °C): IVб, 107 (из эф.-петр. эф.); IVв, 137 (из этилацетата) и IVг, 132—133 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); Va, 87 (из эф.-петр. эф.); Vб, 87 (из эф.-петр. эф.) и Vв, 91 (из эф.-петр. эф.); VIа, 212 (из пропилацетата); VI б, 188 (из диоксана) и VI в, 188 (из диоксана). Смесь 2 г Iа, и 4 г изопропила-Al нагревают 1 час при 260°, продукт кипятят с разб. HCl, возгорают при 280°/1 мм и получают VIIа, выход 1,7 г, 1,7 г, т. пл. 267° (из толуола). Аналогично получают VIIа, т. пл. 166° (из этилацетата), и VIIв, т. пл. 153—154° (из бэл.). Смесь 2 г Iб и 5 г изопропила-Al медленно нагревают до 280°, продукт нагревают при 100° с 4 н. р-ром NaOH, возгорают и получают VIIб, выход 1,3 г, т. пл. 276° (из анизола); аналогично получают VIIв, т. пл. 272° (из анизола); VIIIб, т. пл. 165° (из бэл.-сп.); IXа, т. пл. >350° (из анизола); IXб, т. пл. >350° (из анизола), и IXв, т. пл. >300° (из анизола). К 0,125 моля  $\text{CH}_3\text{MgI}$  в 70 мл эфира постепенно добавляют 0,015 моля Iб, нагревают 1

час при 100° и получают X, выход 1,5 г, т. пл. 143° (из этилацетата). Д. В.

71667. Перегруппировка 3-хлор-3-этилпентана в процессе кислотно-катализируемого алкилирования. Райлендер, Мейерсон (Rearrangement of 3-chloro-3-ethylpentane during acid-catalyzed alkylation. Rylander Paul N., Meyerson Seymour), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6683—6684 (англ.)

Алкилирование  $\text{C}_6\text{H}_6$  (1 моль) действием 2-хлор-2-метилпентана (0,1 моль) в присутствии  $\text{FeCl}_3$  (0,06 моля) приводит в основном к 2-метил-2-фенилпентану (т. кип. 89,5°/20 мм,  $n_D^{20} 1,4930$ ) с примесью 3-метил-3-фенилпентана (1—2%) и 2-фенилгексана (1—2%), тогда как из  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 3-хлор-3-этилпентана (I) в результате изомеризации образуются 3-метил-3-фенилгексан (II) (выход 90—95%, т. кип. 110°/20 мм,  $n_D^{20} 1,4950$ ). Изомеризация I протекает, очевидно, в процессе алкилирования, так как на основании масс-спектрограммы I найдено, что он не изомеризуется в процессе синтеза из 3-этилпентанола-3 (получен из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ ), а 3-этил-3-фенилпентан не изомеризуется во II в присутствии  $\text{FeCl}_3$  в р-ре  $\text{C}_6\text{H}_6$ . В. З.

71668. Получение *трем*-бутилариловых эфиров. Стивенс (Preparation of *tert*-butyl aryl ethers. Stevens Donald R.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 9, 1232—1236 (англ.)

Показано, что при получении *трем*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OAr}$  (I) из ароматич. фенолов и изобутилена (II), уменьшение концентрации кол-ва  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , применяемой в качестве катализатора, и понижение т-ры р-ции, ведут к увеличению выходов I. С увеличением концентрации кол-ва  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и с повышением т-ры растет выход продуктов алкилирования ядра (4- и 6-*трем*-бутил-3-метилфенолов, т. кип. 153°/20 мм и 129,5°/20 мм, а также 4,6-ди-*трем*-бутил-3-метилфенола, т. кип. 167°/20 мм). Описан способ получения I на примере I (Ar = *m*-толил) Ia. В смесь 270 г *m*-крезола (III) и 0,791 г 75%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  пропускают II при 23° до присева в 139,9 г со скоростью, обеспечивающей максим. поглощение II. Кислый алкилат нейтрализуют  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$  в абс. спирте, фенолы извлекают 10%-ным р-ром NaOH, перегонкой на колонке выделяют Ia, выход 35,7% (на взятый в р-цию III), т. кип. 96°/20 мм,  $n_D^{20} 1,4892$ ,  $d_4^{20} 0,9156$ ; также были получены другие I (даны Ar, т. кип. в °C/20 мм): фенил, 80; *o*-толил, 95; *p*-толил (Iб), 97,3; *n*-*трем*-бутилфенил 125—128 и *p*-диизобутилфенил, 160. Приведена кривая ИК-спектра Iб. М. Ч.

71669. Конденсация формальдегида с фенолом и его гомологами. XVI. Трициклические новолаксы. Финн, Джеймс, Станден (Formaldehyde condensations with phenol and its homologues. XVI. The tricyclic novolaks. Finn S. R., James J. W., Standen G. J. S.), J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, 497—506 (англ.)

Синтезированы все возможные изомеры трициклических новولاков, образующиеся при конденсации фенола и формальдегида: 1-окси-2,6-(II) и 1-окси-2,4-(III)-бис-2-оксисбензил-бензолы, 1-окси-2,6-(III) и 1-окси-2,4-(IV)-бис-4-оксисбензилбензолы, 1-окси-2-(2-оксисбензил)-6-(4-оксисбензил)-бензол (V), 1-окси-2-(2-оксисбензил)-4-(4-оксисбензил)-бензол (VI) и 1-окси-2-(4-оксисбензил)-4-(2-оксисбензил)-бензол (VII). Каждое из этих в-в получено по крайней мере двумя независимыми способами; все изомеры являются кристаллич. в-вами и могут образоваться при получении синтетич. смол из *o*, *o'*, *o*, *n'*- или *n*, *n'* диоксидифенилметанов. Промежуточные 3',5'-дибром-5-хлор-2,4'-диокси-(VIII), выход 22%, т. пл. 127, 5° (из бэл.); 3',5'-дибром-5-хлор-2,2'-диокси-(IX), т. пл. 194° (из водн. сп.); 3,5,5'-трихлор-2,2'-диокси-(X), выход 66,6%, т. пл. 182° (из бэл.); 3,5-дибром-3'-хлор-4,4'-диокси (XI), выход 44%, т. пл. 130,5° (из бэл.) и 3,5-дибром-3'-хлор-2,4'-диокси-(XII), выход 31%, т. пл. 115° (из бэл.)-дифенилметаны синтезированы нагреванием при 100° 1 моля 2,6-дибром-4-бромметил-(XIIIа), 2,4-дибром-6-бромметил (XIIIб) или 2,4-дихлор-6-хлорметил (XIIIв) с 8—10 молями 4-хлорфенола



(XIVa) или XIIIa с 6-такими же кол-вами 2-хлорфенола (XIVb) в присутствии 2 мл  $H_2SO_4$  или нагреванием компонентов без катализатора при  $140^\circ$  в токе  $N_2$ . XI получен также 24 час. взаимодействием при  $20^\circ$  компонентов, смешанных при  $-40^\circ$  в избытке HF. VIII, IX и XI восстанавливаются сплавом Ni-Al в 2,4'- (т. пл.  $118^\circ$ ), 2,2'- (т. пл.  $119^\circ$ ) и 4,4'- (т. пл.  $158^\circ$ )-диоксидифенилметаны; при таком же восстановлении XII и бензоилировании продукта восстановления получен бензоат 2,4'-диоксидифенилметана, т. пл.  $108^\circ$ . VIII, IX, XI и XII 7-дневным взаимодействием при  $20^\circ$  с 6—8 молями 40%-ного  $CH_3O$  и 3,6 молями р-ра NaOH превращены соответственно в (указаны выход в % и т. пл. в  $^\circ C$ ): 3',5'-дибром-5-хлор-2,4'-диокси-3-((XV), 83, 183); 3',5'-дибром-5-хлор-2,2'-диокси-3-((XVI) 80, 177,5); 3,5-дибром-3'-хлор-4,4'-диокси-5'-((XVII), 87, 166; триацетат, т. пл.  $116^\circ$ ) и 3,5-дибром-3'-хлор-2,4-диокси-5'-((XVIII), 81, 171)-оксиметилдифенилметаны. Из 0,1 моля X нагреванием (15 час.,  $100-110^\circ$ ) с 0,13 моля параформальдегида, 160 мл  $CH_3COOH$ , 200 мл конц. HCl и 120 мл конц.  $H_3PO_4$  получен 3,5,5'-трихлор-3-хлорметил-2,2'-диоксидифенилметан (XIX), т. пл.  $162^\circ$  (из петр. эф.). Аналогично XVII хлорметилирован в 3,5-дибром-5'-хлор-3'-хлорметил-4,2-диоксидифенилметан (XX), т. пл.  $150-151^\circ$ . XVII и XVIII кипячением с избытком  $PBr_3$  превращены в 3,5-дибром-5'-бромметил-3'-хлор-4,4'-((XXI), т. пл.  $107^\circ$ ) и 2,4'-((XXII), т. пл.  $132^\circ$  (из петр. эф.))-диоксидифенилметаны. Конденсацией (100°, 8 час.) 1 моля XVI с 5 молями XIVa получен 2-(3,5-дибром-2-оксibenзил)-4-хлор-6-(5-хлор-2-оксibenзил)-1-оксibenзол, т. пл.  $197-198^\circ$  (из водн. сп.); конденсацией XIX с избытком XIVa при  $140^\circ$  в присутствии конц.  $H_2SO_4$  в атмосфере  $N_2$  синтезирован 4-хлор-2-(3,5-дихлор-2-оксibenзил)-6-(5-хлор-2-оксibenзил)-1-оксibenзол, т. пл.  $194^\circ$  (из водн. сп.); каждое из этих в-в восстановлено сплавом Ni-Al в I, т. пл.  $158^\circ$ . Аналогичными способами конденсируют XIIIa с XIVb, 2,4-дихлорфенол с 6-хлор-2,4-диоксиметилфенолом, XVIII с избытком XIVa и получают 4,6-бис-(3,5-дибром-2-оксibenзил)-2-хлор- (т. пл.  $183^\circ$  (из бзл.)), 2-хлор-4,6-бис-(3,5-дихлор-2-оксibenзил), т. пл.  $145-146^\circ$  (из водн. сп.) и 4-(3,5-дибром-2-оксibenзил)-6-хлор-2-(5-хлор-2-оксibenзил)- (т. пл.  $167^\circ$  из бзл.))-1-оксibenзолы, восстановленные в II, т. пл.  $118^\circ$  (из водн. сп.). Конденсируют 2 моля XIIIa с 1 молем XIVa или 4-хлор-2,6-бис-хлорметил-1-оксibenзол с 2,6-дибромфенолом (XXIII) и получают 2,6-бис-(3,5-дибром-4-оксibenзил)-4-хлор-1-оксibenзол, т. пл.  $224^\circ$  (из бзл.), дегалогидированный в III, т. пл.  $171^\circ$ ; триацетат, т. пл.  $99^\circ$ . Аналогично из XXI и XXIII, X и XIIIa, XIIIb и XXIII, или XIIIa и XIVb получают 4,6-бис-(3,5-дибром-4-оксibenзил)-2-хлор-1-оксibenзол, т. пл.  $172^\circ$  (из бзл.); триацетат, т. пл.  $145^\circ$ , и IV, т. пл.  $145,5^\circ$  (из водн. сп.). Из XVI и XXIII получают 2-(3,5-дибром-2-оксibenзил)-6-(3,5-дибром-4-оксibenзил)-4-хлор-1-оксibenзол, т. пл.  $214^\circ$  (из бзл.); триацетат, т. пл.  $146^\circ$ ; из XV и XIVa — 6-(3,5-дибром-4-оксibenзил)-4-хлор-2-(5-хлор-2-оксibenзил)-1-оксibenзол, т. пл.  $167^\circ$ ; триацетат, т. пл.  $111^\circ$ , дегалогидированные в V, т. пл.  $135^\circ$  (из водн. сп.). Из XI и XIIIb или XVII и XIVa получают соответственно 6-(3,5-дибром-2-оксibenзил)-2-хлор- (т. пл.  $172-176^\circ$  (из бзл.)) и 6-хлор-2-(5-хлор-2-оксibenзил)- (т. пл.  $188,5^\circ$  (из бзл.))-4-(3,5-дибром-4-оксibenзил)-1-оксibenзолы, восстановленные в VI, т. пл.  $56^\circ$ . Конденсируют XXII и XXIII или XII и XIIIa и получают 6-(3,5-дибром-4-оксibenзил)-4-(3,5-дибром-2-оксibenзил)-2-хлор-1-оксibenзол, т. пл.  $156^\circ$  (из бзл.), который, дегалогидируют в VII, т. пл.  $133-134^\circ$  (из водн. сп.). Сообщение XV см. РЖХим., 1955, 21161.

Д. В. 71670. Бензоиновая конденсация пивалинового альдегида. Робертс, Тиг (Benzoin condensations with pivalaldehyde. Roberts T. Glenn, Teague Peyton C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6258—6261 (англ.)

Показано, что  $(CH_3)_3CCHO$  (I) не подвергается бензоиновой конденсации, что обусловлено, вероятно, простран-

ственными затруднениями. При совместной конденсации I и  $C_6H_5CHO$  (II) получают 30—40%  $C_6H_5CH(OH)COC(CH_3)_3$  (III) и 60—70%  $C_6H_5C(OH)COC(CH_3)_3$  (IV). Такая же смесь образуется при р-ции  $(CH_3)_3CCH(OH)CN$  (V) со II в присутствии NaOH, а также при обработке  $(CH_3)_3CCH(OH)C_6H_5$  спирт. р-ром KCN. Эти данные указывают, что III и IV не обязательно являются первичными продуктами конденсации I со II. I получают по описанному методу из  $(CH_3)_3CCl$  (Campbell, J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1981) при  $-50^\circ$ ; выход I 30,9%. Обработкой бисульфитного соединения I водн. р-ром KCN получают V, выход 58,8%, т. кип.  $76,5-78^\circ/6$  мм, т. пл.  $42,5-44^\circ$ . Смесь 0,1 моля I, 0,1 моля KCN и 20 мл 50%-ного спирта кипятят 2 часа в атмосфере  $N_2$ , выделяют I и 2 г V. Нагревание смеси в течение недели дает приблизительно те же результаты. 0,4 моля I, 0,4 моля II, 10 г KCN и 150 мл водн. спирта нагревают 1 неделю при  $90-100^\circ$ , перегонкой с паром (для удаления следов бензона) получают 9,1 г смеси, т. кип.  $110-112^\circ/2,5$  мм, содержащую 30—40% III и 60—70% IV. После 12 час. кипячения 0,05 моля V, 0,05 моля II, 0,5 г NaOH и 20 мл водн. спирта выделяют бензоин и 0,4 г смеси III и IV, которую разделяют в виде динитрофенилгидразонов (ДНФГ); ДНФГ III, т. пл.  $173,5-174,5^\circ$  (из сп.); ДНФГ IV, т. пл.  $141,5-142^\circ$  (из водн. сп.). Содержания III и IV определяют по УФ-спектрам. Действием  $C_6H_5MgBr$  на V получают IV, т. пл.  $30-31^\circ$  (из  $C_6H_6$ ). При кипячении III или IV с спирт. р-ром KCN или NaOH происходит изомеризация и продукт р-ции обладает ИК-спектром, аналогичным спектру описанной выше смеси III и IV. Приведены ИК- и УФ-спектры полученных в-в и их смесей.

П. А.

71671. Получение алкилбензилкетонов. Асакура, Кимура (Алк. бензилкетонの合成. 浅原照三, 木村忠雄), 油脂化学協会誌, Юси какагу кёкай-си, J. Oil Chemists' Soc. Japan, 1955, 4, № 6, 32—35 (япон.)

Фенилуксусная к-та (I) реагирует с ангидридами жирных к-т с числом атомов C менее 6 (уксусный (II), пропионовый (III) или  $n$ -масляный (IV)) при нагревании в присутствии пиридиновых оснований, образуя бензилалкилкетоны и их  $O$ -ацильные производные (АП) с общим выходом ~60%. При взаимодействии I с капроновым и каприловым ангидридом в тех же условиях образуется с выходом 20—21% дибензилкетон (V). Бензилметилкетон (VI) образуется наряду с V при р-ции между I и II или хлорангидридами фенилуксусной и уксусной к-т. Небольшой выход (~20%) VI получен при взаимодействии I с  $CH_3COCl$ . При р-ции I с  $C_6H_5CH_2COCl$  или  $(C_6H_5CO)_2O$  получен лишь V. Из  $p-NO_2C_6H_4CH_2COOH$  и II получен енолацетат  $p$ -нитробензилметилкетона, выход 50%, т. кип.  $146-150^\circ/1$  мм, 0,05 моля I, 0,25 моля смеси  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пикколинов, 0,2—0,5 моля ангидрида жирной к-ты нагревают в токе  $N_2$  при  $120^\circ$  6—8 час. (в случае II) или при  $150^\circ$  10—12 час. (в случае III, IV и других ангидридов), разгонкой выделяют (даны исходный ангидрид, кетон, выход в %, т. кип. в  $^\circ C/мм$ ): II, VI, 30, 60—62/1, 178, АП, 31, 67—69/1; III, этилбензилкетон, 50, 66—69/1, 118, АП, 16, 82—84/1; IV,  $n$ -бутилбензилкетон, 39, 77—79/1, 87, АП, 18, 105—109/1. Строение АП подтверждено ИК-спектром и омылением до соответствующих кетонов.

Л. Я.

71672. Синтезы производных флороглюцина — антигельминтов по отношению к ленточным червям. Инагаки, Хисада, Огава, Норо (フロログシノール系除虫薬の合成的研究. 第1報. 稻垣勲, 久田末雄, 小川宗治, 野呂征男), 名古屋市立大学薬学部紀要, Нагоя-сирицу дайгаку якугаку-букки, Bull. Nagoya Univ. Pharm. School., 1953, № 1, 59—65 (япон.)

С целью изыскания препаратов против ленточных червей синтезированы по методу Геша следующие  $RCOC_6H_4(OH)_2$  -1,3,5 (I) (даны R, т. пл. в  $^\circ C$  в скобках т. пл. в  $^\circ C$  после высушивания в вакууме при  $100^\circ$  24 часа):  $CH_3$ , 217—218;  $C_2H_5$ , 174—175;  $C_3H_7$ , 180—181 (моногидрат (МГ))

(179—180);  $C_4H_9$ , 85—86 (МГ) (149—150);  $C_5H_{11}$  (Ia), 95—96 (МГ) (120—121);  $C_6H_{13}$  (Ib), 99—100 (МГ) (107—108);  $C_6H_5$  (Ib), 164—165;  $C_6H_5CH_2$ , 162—163. Восстановлением I по Клемменсену получены  $RC_6H_5CH_2(OH)_3$  1,2,3 (даны те же показатели):  $CH_3$ , 185—186;  $C_2H_5$ , 171—172;  $C_3H_7$ , 101—102;  $C_4H_9$ , 97—98;  $C_5H_{11}$  (IIa), 95—96 (МГ) (117—118);  $C_6H_{13}$  (IIb), 88—89 (МГ) (107—108);  $C_6H_5$ , 113—114 (МГ) (153—154);  $C_6H_5CH_2$ , 160—161. Проведено предварительное испытание против земляных червей, а также антибактериального действия. Ia, б, в и IIa, б проявили сильную токсичность по отношению к *Staph. aureus* 209 Р, причем наиболее активным оказался Ib. Е. Ф. 71673.

**Бензониновая конденсация под влиянием монообменных смол, обработанных цианидами.** Дюрр (Action des échangeurs cyanés dans la condensation de benzoïne. Durr Georges), С. г. Acad. sci., 1956, 242, № 12, 1630—1631 (франц.)

Бензониновую конденсацию проводили в присутствии катализаторов — сильных ионообменных смол, обработанных 15%-ным р-ром KCN: амберлита IRA 400 (K-1) и амберлита IRA 410 (K-2). При проведении р-ции в спирте с 10—35% катализатора выход бензона составил 16,6, 48% и 19,5—54% для K-1 и K-2 соответственно. Катализатор может быть добавлен непосредственно к бензальдегиду и р-цию проводят при 85—90° в течение необходимого времени. При действии 20 г K-1 на 100 г фурфура (1 час. 85—90°) выход фурона 64%, при этом образуется значительное кол-во продуктов полимеризации (как и в случае применения в качестве катализатора KCN). Нагревание (3 часа, 100°) 100 г анисового альдегида с 20 г K-2 дало 11% анизолина. Во всех случаях K-1 и K-2 не могут быть использованы последовательно в нескольких опытах, так как поверхность смолы (играющей роль лишь необходимого носителя катализатора — иона CN и поддерживающей требуемый pH) загрязняется в процессе р-ции.

А. К.

**71674. Новый метод карбоксилирования в ряду резорцина.** Эбинэ (A new method for carboxylation in the resorcinol series. Ebine Seiji), Sci. Repts. Saitama Univ., 1955, A2, № 1, 69—78 (англ.)

Метод введения группы COOH в резорцин, 1,2,3-( $CH_3O$ )<sub>3</sub>— $C_6H_3$ , 4-алкилрезорцины и их эфиры состоит в конденсации с  $Cl_3CCN$  по Гешу и расщеплении полученных 5-R-2,4-(HO)<sub>2</sub>— $C_6H_3COCCl_3$  (I) и 5-R-2,4-( $CH_3O$ )<sub>2</sub>— $C_6H_3COCCl_3$  (II) до 5-R-2,4-(HO)<sub>2</sub>— $C_6H_3COOH$  (III) или 5-R-2,4-( $CH_3O$ )<sub>2</sub>— $C_6H_3COOH$  (IV). Пирогаллол дает с  $Cl_3CCN$  хлоридат аминоэфира, который при гидролизе превращается в исходное в-во. 3 г резорцина, 5,9 г  $Cl_3CCN$ , 5,6 г  $ZnCl_2$  и 30 мл абс. эфира насыщают при 0° 12 час. HCl (газом), экстрагируют эфиром и остаток нагревают с 10 мл воды 30 мин. при ~100°, получают I (R = H), выход 55%, т. пл. 142,5° (из бзл.). Аналогично получают следующие I (после насыщения HCl (газом) оставляют на 12 час. при 0°) (даны R, выход в %, т. пл. в °C):  $C_2H_5$ , 52, 138 (из бзл.);  $n-C_4H_9$ , 57, 95—98 (из бзл.);  $n-C_6H_{13}$ , 46, 71—73 (из бзл.). Так же получают II (даны те же показатели): H, 91, —;  $C_2H_5$ , 87, 55,5—56 (из петр. эф.-бзл.);  $n-C_4H_9$ , 80, —;  $n-C_6H_{13}$ , 83, —; и  $\alpha,\alpha,\alpha$ -трихлор-2,3,4-триметоксиацетофенон, выход 42%, т. пл. 68—70° (из разб. сп.). 0,5 г I (R = H) обрабатывают при охлаждении 2,4 мл 5 н. NaOH, оставляют на 10 мин. при ~20°, экстрагируют  $CHCl_3$  эфиром и подкисляют HCl (к-той), получают III (R = H), выход 87%, т. пл. 215—217° (из воды). Аналогично получают следующие III (даны R, выход в %, т. пл. в °C):  $C_2H_5$ , 86, 185 (из воды);  $n-C_4H_9$ , 82, 175 (из разб. сп.);  $n-C_6H_{13}$ , 85, 171—173 (из бзл.). Также получают следующие IV (для расщепления используют водно-спирт. KOH) (даны те же показатели): H, 92, 108 (из разб. сп.);  $C_2H_5$ , 88, 135 (из сп.);  $n-C_4H_9$ , 90, 83—84 (из разб. сп.);  $n-C_6H_{13}$ , 92, 81,5—82,5, и 2,3,4-триметоксибензойную к-ту, выход 79%, т. пл. 97—98° (из бзл.). Н. Ш.

**71675. Алиловые эфиры  $\beta$ -ароилакриловых кислот.** Кога ( $\beta$ -アロイルアクリル酸アリルについて. 古賀彌), 日本化学雑誌, Нихон катяку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 9, 1053—1056 (япон.)

Этерификация  $\beta$ -ароилакриловых к-т  $RCOCH=CHCOOH$  (I) (R =  $C_6H_5$ ,  $n-C_8H_{17}$ ,  $n-C_{10}H_{21}$ , 3,4- $Cl_2C_6H_3$  или 2-нафтил) нагреванием смеси 0,5 моля I с 0,55 моля  $CH_2=CHCO_2H$  в 250 мл  $C_6H_6$  в присутствии 1 мл конц.  $H_2SO_4$  при 105—110°, 4—5 час. приводит к образованию алиловых эфиров (II)  $RCOCH=CHCOOCH_2CH=CH_2$  (даны R, выход в %, т. кип. °C/мм,  $n_D^{25}$ ,  $d_4^{25}$ ):  $C_6H_5$ , 74, 143—145/1,5, 1,5492, 1,1117;  $n-C_8H_{17}$ , 70, 160—161/1,5, 1,5523, 1,0960;  $n-C_{10}H_{21}$ , 55, т. пл. 55—57°; 3,4- $Cl_2C_6H_3$ , 50, 170—174/2, 1,5629, 1,2616; 2-нафтил, 40, 191—192/2, 1,6235, 1,2022. II (R =  $C_6H_5$ ) полимеризуется при нагревании с перекисью бензола (III) при 80°, образуя прозрачные твердые полимеры бесцветные или окрашенные в желтый цвет. При сополимеризации II (R =  $C_6H_5$ ) со стиролом (IV) при 80°, 4 часа, в присутствии 1% III образуется твердый прозрачный бесцветный сополимер в отношении 1 : 2. Полученный из I (R =  $C_6H_5$ ) этиловый эфир I (R =  $C_6H_5$ ), т. кип. 131—132°/15, мм,  $n_D^{25}$  1,5383,  $d_4^{25}$  1,108, сополимеризуется с IV в присутствии III (80°, 8 час.), давая прозрачный бесцветный сополимер в отношении 1 : 1. Л. Я.

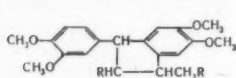
**71676. Синтез 3,4-диэтокси-6,4-дикарбоксидифенилового эфира.** Томита, Куго (3,4-Diethoxydiphenyl ether-6,4-dicarboxylic acid の合成. 富田眞雄, 久郷威彦), 薬学雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1955, 75, № 11, 1350—1354 (япон.; рез. англ.)

Синтезированы 3,4-диэтокси-6,4'-дикарбоксидифениловый эфир (I) и 3,4-диэтокси-6,4'-дикарбоксидифениловый эфир (II) с целью сравнения с диэтоксидикарбоксидифениловым эфиром и диэтоксидикарбоксидифениловым эфиром, полученными Проскуринной (Ж. общ. химии, 1946, 16, 129) при окислении тетраэтилового эфира магноламина и диметилового эфира последнего. Т-ра плавления I и II несколько ниже, чем в-в, полученных при окислении природных продуктов. Деметилирование 3,4-диэтоксидифенилового эфира (III), посредством  $HBr + CH_3COOH$  сопровождается декарбоксилированием (в положении 6) и приводит к 3,4-диокси-4'-карбоксидифениловому эфиру (IV), а не к желаемой дикарбоновой к-те. 2-окси-5-метилацетофенон окисляют посредством  $H_2O_2$  до 3,4-диокситолуола, который бромуют в 3,4-диокси-6-бромтолуол, т. пл. 92°. Из него действием 50%-ного NaOH и  $(C_2H_5)_2SO_4$  получают 3,4-диэтоксидифениловый эфир (V), т. пл. 62—65°. Окисляют 0,5 г V посредством 1,5 г  $KMnO_4$  в водн. пиридине (2 часа), получают 3,4-диэтоксидифениловый эфир (VI), т. пл. 160—162° (из  $CH_3OH$ ). Бромуют 11 г метилового эфира 3,4-диэтоксидифенилового эфира (из к-ты,  $CH_3OH$ ,  $H_2SO_4$ , выход 90%, т. пл. 53—54° (из  $CH_3OH$ )) в 45 мл лед.  $CH_3COOH$  9 г  $Br_2$  5 час. при 14°, получают метиловый эфир 3,4-диэтоксидифенилового эфира (VII), выход 66%, т. пл. 55—57° (из  $CH_3OH$ ), при омылении VII получают VI. Из 1,1 г  $n$ -крезола и 2,62 г V по Ульману (0,1 г Cu, 190—200°, 4 часа) получают 1,2 г 3,4-диэтоксидифенилового эфира (VIII). Аналогично (~5 час.) из 5,5 г 4-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH<sub>3</sub> и 10 г VII получают II, т. пл. 106—108° (из  $CH_3OH$ ). Окисляют 0,5 г VIII, так же как V, получают I, т. пл. 245—247° (из  $CH_3OH$ ). Из I и  $CH_3NH_2$  получают II, при омылении II получают I. Нагревают 0,5 г III с 5 мл р-ра  $HBr$  в  $CH_3COOH$  1 час при 105°, получают 0,25 г IV, т. пл. 196—198°, и 0,05 г в-ва, т. пл. >300°.

Н. Ш. **71677. Синтезы димерных коричной кислоты и коричного спирта.** Фрейденберг, Шумахер (Synthesen dimerer Zimtsäuren und Zimtalkohole. Freudenberg Karl, Schuhmacher Günter), Chem. Ber., 1954, 87, № 12, 1882—1887 (нем.)

При нагревании  $3-CH_3O-4-RO-C_6H_3CH=CHCOOR'$

(Ia) ( $R = R' = CH_3$ ) с  $HClO_4$  образуется димер, которому на основании близости его УФ-спектра спектру диизоэнола (Müller и др., J. Organ. Chem., 1952, 17, 787, 800, 1077) приписано строение (II). Восстановление II ведет к диолу (III), переведенному в дитиоэтиловый эфир (IV), превращенный в диодид (V), из которого при восстановлении получено в-во (VI). При окислении II образуется дикетон (VII) неуставленного строения, содержащий одну  $COCOCH_3$ -группировку. Из эфира феруловой к-ты (Ib) ( $R = H$ ,  $R' = C_2H_5$ ) также получен димер (VIII), по строению аналогичный II. К р-ру 5,6 г  $LiAlH_4$  в



II  $R = COOCH_3$

III  $R = CH_2OH$

IV  $R = CH_2OSO_2C_2H_5CH_2-$

V  $R = CH_2J$ , VI  $R = CH_3$

500 мл эфира постепенно прибавляют р-р 18 г I ( $R = CH_3$ ,  $R' = C_2H_5$ ) в 500 мл эфира при  $\leq 0^\circ$ , через 7 час. выделен 3,4-( $CH_3O$ ) $_2$  $C_6H_3CH = CHCH_2OH$ , выход 87%, т. пл. 78° (из  $CH_3OH$  и воды). Расплав 6 г Ia и 2 капель водн. 20%-ной  $HClO_4$  нагревают 14 час., прибавляют  $CH_3OH$ , выход II 42%, т. пл. 142—142,5°; при упаривании маточного р-ра выделяется еще 1,5 г II с т. пл. 127—128° (из  $CH_3OH$ ), являющийся диморфной или стереоизомерной формой. К 1,5 г  $LiAlH_4$  в 100 мл тетрагидрофурана прибавляют р-р 5 г II, через 4 часа выделяют III, выход 73%, т. пл. 150—151° (из бзл.; после нагревания при 120° в высоком вакууме). Из III и  $CH_3SO_3Cl$  в пиридине (45 час., 4°) получен диметансульфонат III, выход 78%, т. пл. 155—156° (из водн. ацетона); аналогично получен IV. Смесь 2 г IV, 3,5 г  $NaJ$  и 30 мл ацетона нагревают 24 часа, выход V 72%, т. пл. 151,5—152° (из  $CH_3OH$ ). Р-р 1 г V в 90 мл  $CH_3OH$  и 10 мл воды гидрируют над 3 г 20%-ного  $Pd/BaSO_4$ , выделен VI, выход 76%, т. пл. 105,5—106,5° (из водн.  $CH_3OH$ ). К р-ру 3 г II в 100 мл лед.  $CH_3COOH$  прибавляют постепенно р-р 3 г  $CrO_3$  в 5 мл воды и 25 мл лед.  $CH_3COOH$ , через 14 час. прибавляют 400 мл воды и экстрагируют бензолом VI, выход 29%, т. пл. 182,5—183° (из  $CH_3OH$ ). Из маточного р-ра выделено аморфное красное в-во, превращенное в 2,4-динитрофенилгидразон  $C_{27}H_{21}O_9N_4$ , т. пл. 249—250°. Из Ib и  $HClO_4$  получен VIII, выход 20%, т. пл. 156,5—157,5° (из водн. сп.); диацетат, т. пл. 98—98,5° (из  $C_4H_9OH$ ). Я. К.

71678.  $\alpha$ -Нитроацетифено-о-карбоновой кислота и ее производные. Залукаев Л. П. Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 914—919

Метилловый и этиловый эфиры  $\alpha$ -нитроацетифено-о-карбоновой к-ты (I, к-та) (Изв. АН ЛатвССР, 1952, 5, 71) способны существовать в двух формах — производной истинной (соответственно II и III) и  $\gamma$ -оксидантной формы I (IIa и IIIa). При действии на 2-нитрондандион-1,3 (IV) метилового или этилового спирта получается смесь II и IIIa и соответственно III и IIIa. IV превращается в II и III, повидному, через промежуточно образующуюся I, которая далее этерифицируется. Это подтверждается в частности тем, что добавление I к смеси IV и спирта значительно повышает выход эфира. Переход от II к IIIa осуществляется действием  $CH_3COOH + HNO_3$ . IIa и IIIa при действии  $CH_3ONa$  образуют II, а при действии  $C_2H_5ONa$  дают III, который также при действии  $CH_3ONa$  превращается в II; III при действии  $C_2H_5ONa$  не изменяется. Под влиянием  $(CH_3CO)_2O$  I переходит в нитрометилбензальдид (V). 22,32 г IV кипятят с 100 мл  $CH_3OH$  4 часа, выливают в 1 л воды и на следующий день получают 15,5 г смеси II и IIIa. После обработки смеси 5%-ным р-ром  $NaHCO_3$  остается 5,7 г IIa, т. пл. 115—116° (из воды). При подкислении солевой вытяжки получают 7 г II, т. пл. 108—109° (из сп.). Разделение может быть также осуществлено кристаллизацией из спирта. Аналогично получены III, т. пл. 82—83° (из сп.), и IIIa, т. пл. 95—96° (из  $CH_3COOH$ ). 7 г IV и 7 г I при кипячении с  $CH_3OH$  дали 10,3 г смеси

II и IIIa. К р-ру 6 г II в 50 мл лед.  $CH_3COOH$  прибавляют смесь 10 мл лед.  $CH_3COOH$  и 8 мл  $HNO_3$  (d 1,52); через 12 час. разбавляют водой и получают 3 г IIa. Аналогично, но с плохим выходом III переходит в IIIa. 5 г I, т. пл. 133—134° (из воды), при этерификации  $CH_3OH$  в присутствии  $H_2SO_4$  дают 5 г II. Кипячение 11 г I в 50 мл  $(CH_3CO)_2O$  1,5 часа приводит к V, выход 6 г, т. пл. 205—206°. Из фильтрата выделено в-во  $C_9H_9O_4N$ , т. пл. 153°, которое при дальнейшем кипячении с  $(CH_3CO)_2O$  дает V. В. Б.

71679. Омыление производных бензонитрила по методу Радзисевского. Такахаши, Хамада (Radziszewsky), 法によるベンゾニトリル誘導体の鹼化. 高橋西蔵, 濱田喜樹. 雑誌, 薬學 Якугакузасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 6, 755—756 (япон.; рез. англ.)

2-нитро-6-метокси-(I), 2-нитро-6-этокси-(II), 2-нитро-6-н-бутокси-(III) и 2-амино-6-метоксибензонитрил (IV) омылены по описанному методу (Radziszewsky, Ber., 1885, 18, 335) нагреванием с щел. р-ром  $H_2O_2$ , причем получены соответственно амиды 2-нитро-6-метокси-(V), 2-нитро-6-этокси-(VI), 2-нитро-6-н-бутокси-(VII) и 2-амино-6-метоксибензойной к-ты (VIII). 2,6-диметоксибензонитрил в этих условиях не омыляется. Нагревание I с  $H_2SO_4$  (66° Bē) (60—65°, 2 часа) приводит к разложению I с образованием м-динитрофенола. 10 г м-динитробензола, 140 мл бутанола, 4 г KCN и 8 мл воды перемешивают при 60° 5 час., через 2 дня осадок обрабатывают водой и получают 2 г III, т. пл. 97° (из петр. эф.). Омыление 2 г I нагреванием 5 час. при 140—150° с 2 г  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  и 60 мл воды привело к 0,4 г V. Гидрированием I в спирте с 5%-ным  $Pd/C$  получен IV, т. пл. 141° (из бзл.). Омыление I—IV проведено нагреванием 1 час при 40—50° с 50 мл 10%-ной  $H_2O_2$  + 0,8 мл 6 н. NaOH в 50 мл спирта. Указаны исходное в-во, кол-во в г, конечный продукт, выход в г, т. пл. в °C: I, 1, V, 1, 195; II, 2, VI, 2, 199—200; III, 1 VII, 1, 169; IV, 1, VIII, 0,8, 151. При нагревании 1 г I в 50 мл воды 4 часа при 50—60° с 0,8 мл NaOH и 50 мл 10%-ной  $H_2O_2$  выход V 0,6 г. Л. Я.

71680. Синтез  $\beta$ -фенилэтиламина по реакции Манниха. Хьюбнер, Трокселл ( $\beta$ -Phenylethylamines by use of the Mannich reaction. Heubner Charles F., Troxell Hyla Ames), J. Organ. Chem., 1953, 18, № 6, 736—739 (англ.)

Из  $C_6H_5CH(COCH_3)CH_2NR_2$  (I) (синтезированы по р-ции Манниха из  $C_6H_5CH(COCH_3)$  после восстановления или р-змиодирования с  $RMgX$  получены  $C_6H_5CH(C_6H_4NR_2)C(=O)H$  (R') $CH_3$  (II). Аналогично из гидратированного альдегида (III) по р-ции Манниха получен  $C_6H_5C(CH_3)(CH_2)CH_2N(CH_3)_2$  (IV), восстановленный в  $C_6H_5C(CH_3)(CH_2)CH_2N(CH_3)_2$  (V). Строение I (ср. Wilson, Kyi J. Chem. Soc., 1952, 1321) подтверждено на примере I ( $R_2 = (CH_3)_2$  (Ia) образованием  $CH_3COOH$  при окислении  $CrO_3$ , восстановлением в II ( $R_2 = (CH_3)_2$ ,  $R' = H$ ) (IIa), превращенного в  $C_6H_5CH(CHClCH_3)CH_2NC_5H_9 \cdot HCl$  (VI), при восстановлении которого образуется  $C_6H_5CH(C_2H_5)CH_2NC_5H_9$  (VII), полученный встречным синтезом. Для сравнения синтезирован изомерный VII  $C_6H_5(CH_2)_2NC_5H_9$  (VIII). По физиологии, действию полученные в-ва не представляют особого интереса. К р-ру 3 г хлоргидрата (X) I ( $R = CH_3$ ) в 25 мл воды прибавляют за 5 мин. 0,5 г NaBH<sub>4</sub>, через 30 мин. после обычной обработки выделен 1,9 г II ( $R = CH_3$ ,  $R' = H$ ) в виде XГ, т. пл. 140—141° (из сп.-эф.). К р-ру I (из 6 г XГ I ( $R = CH_3$ )) в 50 мл эфира прибавляют постепенно эфир. р-р  $C_2H_5MgJ$  (из 6,5 мл  $C_2H_5J$ ), нагревают 2 часа, получено 2,7 г XГ II ( $R = CH_3$ ,  $R' = C_2H_5$ ), т. пл. 178—179° (из сп.-эф.). Аналогично получены II ( $R = CH_3$ ,  $R' =$  циклогексил), т. пл. XГ 210—211°, II ( $R_2 = (CH_3)_2$ ,  $R' = C_6H_5$ ) ( $\alpha$ -диастереомер), т. пл. XГ 212—215°;  $\beta$ -диастереомер получен р-цией 1,2-динитрил-3-(1-пиперидил)-пропанола-1 с  $CH_3MgJ$ , т. пл. 102—103°, т. пл. XГ 182—184°. Смесь 50 г III, 31 г  $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ , 30,6 г 30%-ного  $CH_2O$  и 100 мл спирта нагревают 6 час., выделено 25 г IV, т. кип. 130—137°/15 мм; XГ, т. пл. 164—



5 г неочищ. **XIII** в 20 мл спирта гидрируют над 0,5 г 30%-ного Pd/C, выход **XIV** почти колич., т. кип. 113—114°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,5737. Аналогично **XIII** синтезируют *n,n'*-диметилбензальбензиламин (**XV**), выход 90%, т. п.л. 83—84° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), *o,o'*-диметилбензальбензиламин (**XVI**), выход 91%, т. кип. 133—134°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,5948, и анизаль-(*n*-метоксibenзил)-амин (**XVII**), выход почти колич., т. кип. 173—175°/0,1 мм, т. п.л. 37—38°. Подобно **XIV**, восстанавливая соответствующие неочищ. ШО, получают ди-*n*-метилбензиламин (**XVIII**), выход 95%, т. кип. 135—137°/0,1 мм, т. п.л. 34,5—36,5° (из  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ): хлоридат, т. п.л. 276,5—278,8° (в вакууме), ди-*o*-метилбензиламин (**XIX**) (над скелетным Ni), выход 93%, т. кип. 127—129°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,5689; хлоридат, т. п.л. 203—205° (из 20%-ной HCl), и ди-(*n*-метоксibenзил)-амин (**XX**), выход 90%, т. кип. 161—163°/0,1 мм, т. п.л. 34°. Вторичные продукты гидрирования **IV**, **V** и **VI**, кроме **XV**, **XVI** и **XVII**, содержат соответственно ~6% **XVIII**, 4—8% **XIX** и 3—16% **XX**. 12 г продуктов гидрирования **IV** гидрируют нагреванием с водой. HCl, выделяют 5,5 г *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , 5,1 г *n*-метилбензиламина и 0,5 г **XVIII**. Аналогично из 16,2 г продуктов гидрирования **V** получают 6,6 г *o*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , 7,2 г *o*-метилбензиламина и 1,8 г **XIX**. Р-р 12 г **VI**, 9,2 г **II** в 20,5 г **XI** гидрируют 3 часа при 80 ат, 55—60° с 5 г Ni-катализатора, получают 25,5 г **XI** и 1,2 г анисамина. Высококипящие фракции содержат бензаль-(метоксibenзил)-амин и анизаль-(*n*-метоксibenзил)-амин (**XXI**). Гидрирование 8 г **VI** с 19,6 г **XI** приводит лишь к **XXI**. Приведены УФ-спектры **XIII**, **XV**—**XX**. Ю. С.

71682. Синтез N, N'-диарилэтилендиаминов в качестве реагентов на альдегиды. Ясуо, Фудзиси (Альдеヒド試薬としての N, N'-ジアリルエチレンジアミン類の合成. 安江政一, 藤井弘),名古屋市立大学薬学紀要, Нагой-сирюу дайгаку якугаку-бу кие, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1955, № 3, 23—25 (япон.). Конденсацией дибромэтана с анилином, *n*-толуидином, *n*-хлоранилином (спирт. р-р, нагревание 2 часа) получены следующие (ArNHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (I) (указаны Ar, выход в г/кол-во исходного амина в г, т. пл. в °C (из 60%-ного сп.); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 43/100, 74; *n*-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 18/50, 95—96; *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 22/52, 112—113. Наряду с I образуются в небольших кол-вах соответственно N, N'-дифенилпиперазин, т. пл. 163—164°, N, N'-ди-*n*-толилпиперазин, т. пл. 187—188° (из бзл.), и N, N'-ди-*n*-хлорфенилпиперазин, т. пл. 236° (из бзл.). I дают при конденсации с альдегидами характерные кристаллич. имидазолидины. Из фурфурола и I (Ar = *n*-толил) получен 2-фурил-1,3-ди-*n*-толилимидазолидин, т. пл. 144,5—145,5° (из сп.); из формальдегида и I (Ar = *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) — 1,3-ди-*n*-хлорфенилимидазолидин, т. пл. 181—182,5° (из сп.); из бензальдегида и I (Ar = *n*-толил) — 2-фенил-1,3-ди-*n*-толилимидазолидин, т. пл. 167—168,5° (из сп.). Л. Я.

71683. Восстановление оснований Шиффа посредством  $\text{NaBH}_4$ . Хориш, Сакаи, Иноэ (Sodium Borohydride)によるシッフ鹽基の還元. 堀井善一, 酒井立夫, (猪居武), 藥學雜誌, Якугаку засси, J. Pharm. Soc. Japan, 1955, 75, № 9, 1161—1162 (япон.; рез. англ.).

Восстановление шиффовых оснований (ШО)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NCH}_3$  (I),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$ ,  $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$  посредством  $\text{NaBH}_4$  приводит к (табл. выходы в %)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$  (II), 90,2,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ , 95,1,  $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ , 94,1 и  $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ , 94,6. Выходы значительно выше, чем при восстановлении ШО посредством  $\text{LiAlH}_4$ . К охлажд. р-ру 2,01 г I в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  постепенно добавляют р-р 0,65 г  $\text{NaBH}_4$  в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , нагревают 2 часа при 50°, отгоняют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , промывают водой и дважды экстрагируют эфиром. В высушенный эфирный р-р пропускают  $\text{HCl}$ , получают хлоргидрат II, т. пл. 178° (из сп. + эф.). Аналогично восстанавливают другие ШО. (Р. С.)

**71684.** Синтез смешанных сложных эфиров диэтанол-анилина и их свойства как пластификаторов для полихлорвинила. Араи, Масудзава, Ода (ジエタノールアニリン混合エステル系可塑剤の合成およびそのポリ塩化ビニル用可塑剤としての性能について. 荒井佳則, 増澤良一, 小田良平), 工業化学雑誌. Koré kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem., Sec., 1955, 58, № 1, 57—59 (япон.).

Изучался синтез смешанных сложных эфиров диэтанол-анилина (I) и к-т: уксусной и капроновой или уксусной и лауриновой. Оптимальные условия синтеза следующие: 1 моль ацетата I и 1,2 моля лауриновой или капроновой к-ты выдерживают 8 час. при 200—210° в присутствии сухого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1%) в атмосфере  $\text{N}_2$ , получают смешанный уксусно-капроновый или уксусно-лауриновый (II) эфиры I, выход 40—45%, (приведены т. кип. в °C, т. затверд. в °C,  $d_{20}^{20}$  и  $n_D^{20}$  соответственно): 195—245/2 мм., — 31,1, 0,12, 1,50 и 220—250/3 мм. 20, 0,98, 1,56. Опыты по испытанию пластификационных свойств показывают, что II может быть использован в качестве пластификатора для полихлорвинила.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 13891.

Katsuya Inouye.

**71685.** Метод окислительного аминирования в синтезе амининохинонов. Кросби, Луц (A study of an oxidative-amination method for the synthesis of aminoquinones. Crosby Alan H., Lutz Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1233—1235 (англ.).

Метод окислительного аминирования (Baltzly R., Lorz E., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 861) применен для получения 2,5-диалкиламино-*p*-бензохинонов (I), где диалкиламиногруппа =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Ia),  $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (Ib),  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Ia),  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  (Ic),  $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (Id), морфолин (Ie), пиперидил (Iж). Метод не применим для аминов с более разветвленными цепями, напр., для (изо- $\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$  (ср. Brown H. C., Pearsall H., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1765). 1,4-нафтохинон при аминировании пиперидином дает 2-(пиперидил-1)-1,4-нафтохинон (II); 1,2-нафтохинон не реагирует с аминами в этих условиях. Ia — ж и II охарактеризованы превращением в соответствующие диацетаты диаминогидрохинонов (IIIa — ж, IV). Строение I подтверждено также гидролизом ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaOH}$ ) до 2,5-диоксibenзохинона (V), который ацетилированием при восстановлении переведен в 1,2,4,5-тетрацетоксибензол (VI), т. пл. 228—230°, деацетилированный ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ -к-та) и затем метилированный посредством  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_4$  в 1,2,4,5-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_2$ , т. пл. 101—102°. В р-р 0,1 моля  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 0,6 моля вторичного амина в 300 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  пропускают  $\text{O}_2$ , осторожно добавляют 0,1 моля *p*-бензохинона в 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  (20—30°), после прекращения поглощения  $\text{O}_2$  (30—60 мин.) охлаждают до 10°, отфильтровывают I (в случае Id, e, ж) или (в остальных случаях) упаривают в вакууме (~20°), дробят 300 мл эфира и 22 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 500 мл воды, отделяют эфирный слой, водн. р-р извлекают эфиром, эфирные вытяжки упаривают, в остатке после обработки горячим изоктаном (VII) получают I; в р-ра в VII выделяют дополнительно кол-во I. Р-р I в миним. кол-ве  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  обрабатывают несколькими мл  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  и избытком  $\text{Zn}$ -пыли, нагревают до исчезновения окраски, получают III. Приведены выход в % и т. пл. в °C (р-ритель) последовательно I и III a — ж: a, 44, 112—114, (VII или сп.) 40, 48—50 (VII); б, 48, 111—113 (VII или сп.), 77, 117—119 (VII или этилацетат); в, 45, 55—57 (VII), 35, 71—72 (VII); г, 55, 45—47 (VII), 32, 50—51 (VII); д, 86, 176—178 (разл., сп. или диоксана), 80, 153—155 (диоксан или этилацетат); е, 96, 232—238 (разл., диоксан), 58, 242—243, (разл., бутанол или трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), ж, 89, 179—180 (разл., из сп.) 90, 166—167 (этилацетат). Сходным образом получают II, выход 87%, т. пл. 94—96° (из VII) и затем IV, выход 78%, т. пл. 130—131° (из этилацетата); 2,5-диметоксibenзохинон (VIII) с пиперидином образует Iж, а при кипячении с  $\text{CH}_3\text{OH}$  в присутствии

(изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ ) $_2\text{NH}$  дает 2,5-диметоксibenзохинон, идентифицированный через диацетат 2,5-диметоксигидрохинона, т. пл. 186—188°, 0,7 г в 50 мл абс. спирта и 1 мл  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  (IX) оставляют на 5 час., р-ритель отгоняют, получают VIII, выход 30%, т. пл. 188—189°, 1,4 г в 20 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  оставляют с 3 мл IX на 5 мин., выливают в воду, выход 2,5-диацетоксibenзохинона 45%, т. пл. 150—155° (разл.; из бzl.); последний при восстановительном ацетилировании дает VI.

Е. Ф.

**71686.** Расщепление некоторых  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов щелочной перекисью водорода. Саутунк, Даймонд, Мурс, Салпер (A cleavage of certain  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketones by alkaline hydrogen peroxide. Southwick Philip L., Diamond Harold L., Moores Mead S., Sapper David I.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 101—104 (англ.).

При окислении *N*-ацетил-1-*p*-хлоранилино-4-фенилбутен-3-она-2 (I), *N*-ацетил-1-анилино-1,4-дифенилбутен-3-она-2 (II) и циннамилдibenзоилметана (III)  $\text{H}_2\text{O}_2$  в водн. спирте в присутствии  $\text{NaOH}$  происходит расщепление по двойной связи с образованием  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  (IV) и  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (V). По-видимому, вначале присоединяется  $\text{HOO}^-$  к С-атому положению 4, после чего  $\text{HOO}$ -группа реагирует с первым С-атомом, вызывая разрыв связи между ними вторым углеродным атомом. К р-ру 0,11 моля II в 75 мл спирта прибавляют 10 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 10 мл 4 н.  $\text{NaOH}$  при т-ре не выше 40°; разбавлением смеси 225 мл воды осаждают бензанилид, выход 88%; перегонкой фильтрата получают IV и V, которые выделяют в виде 2,4-динитрофенилгидразонов; в остатке после перегонки находится  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}$  (VI). При окислении I в тех же условиях получают *p*-хлорбензанилид, выход 27%. К  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  (из 25 мл абс. спирта в 2 г) прибавляют 2 г дбензоилметана и 1,7 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCOCH}_3$ , кипятят 10 мин. и разбавляют водой; выход III 15%, т. пл. 140—141,5°. При окислении III в вышеописанных условиях образуются IV, V и VI.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{CCCH}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{CCCH}_3$  при обработке  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$  не изменяются.

П. А.

**71687.** Ацилирование по Фриделю — Крафтсу. Часть I. Ацетилирование по Фриделю — Крафтсу ацетанилида и ацето-*o*-толуида. Саха, Пател (Studies in Friedel-Crafts' acylation. Part. I. Friedel — Crafts' acetylation of acetanilide and aceto-*o*-toluic acid. Sacha M. J., Miss, Patel S. R.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 2, 129—130 (англ.).

К холодной смеси 10 г ацетанилида и 30 г  $\text{AlCl}_3$  прибавляют малыми порциями 10 г  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , оставляют на 30 мин. при ~20°, нагревают на водяной бане 3 часа, разлагают льдом +  $\text{HCl}$  и отфильтровывают 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CCCH}_3$ , выход 2,5 г, т. пл. 166—167° (из воды). Аналогично из ацето-*o*-толуида получают 3- $\text{CH}_3\text{CONH}-4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CCCH}_3$  (I), выход 6 г, т. пл. 141—142° (из воды). I при гидролизе (100°) разб.  $\text{HCl}$  дает 3- $\text{NH}_2-4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CCCH}_3$  (II), т. пл. 83—84° (из петр. эф.); оксим, т. пл. 152—153° (из водн. сп.); *N*-бензоильное производное, т. пл. 124—125° (из воды). I получен также восстановлением 3- $\text{NO}_2-4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CCCH}_3$  ( $\text{Fe} + \text{водн. CH}_3\text{COOH}$ , ~80°), до II и ацетилированием последнего посредством  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . I при окислении 5%-ным  $\text{KMnO}_4$  дает 3- $\text{CH}_3\text{CONH}-4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CCONH}$ , т. пл. 267—270° (разл., из воды).

Е. Ф.

**71688.** Синтетические обезболивающие вещества. I. Сложные эфиры 1-алкил-1-фенил-3-диалкиламинопропиолов-1. Назаров И. Н., Черкасова Е. М., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 8, 1536—1550

С целью изыскания высокоактивных лекарственных в-в и установления связи между строением и физиол. гич. активностью синтезированы сложные эфиры жирноароматич. аминоспиртов по схеме:  $\text{RCOCH}_2\text{CH}_2\text{NR}'_2$  (I)  $\rightarrow \text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}'_2$  (II)  $\rightarrow \text{RR}'\text{C}(\text{OOCR}'')\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}'_2$

NR<sub>2</sub>' (III). Показано, что III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>) обладает высокой анестезирующей активностью при сравнительно низкой токсичности. Гидрированием 5 г хлоргидрата I (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) в спирте в присутствии Pd-катализатора и выделением свободного основания получают II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = H), выход 46%, т. кип. 113–113,5°/2 мм, а при гидрировании в воде образуется хлоргидрат диэтиламина и прописфенс. К р-ру C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr (из 4,5 г Mg и 20,4 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br в 65 мл эфира) при –10° добавляют 13 г хлоргидрата I (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) и после гидролиза HCl (к-той) водн. слой насыщают щелочью, экстрагируют эфиром II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), его хлоргидрат (IV), выход 47,3%, т. пл. 162–163° (сп.-эф.). Аналогично из C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr (из 4 г Mg, 18,3 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br в 80 мл эфира) и 12 г хлоргидрата I (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>) при –8 до –12° получают II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), выход 85%, т. кип. 90–92°/1 мм, т. пл. 42–43°. Этим же путем получены: II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), выход 73%, т. кип. 102–104°/1 мм, т. пл. 49–50° (из сп.-ацетона); хлоргидрат, т. пл. 151–152° (из сп.). II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), выход 55,5% (с iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I выход 27%), т. кип. 96–97°/1 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5222, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9893; хлоргидрат, т. пл. 152–153° (из сп.). II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), выход 80%, т. пл. 43–44°; хлоргидрат, т. пл. 148–150° (из сп.). II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), выход 70%, т. пл. 70–72°; хлоргидрат, т. пл. 156–157°. К р-ру C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Li (из 4,9 г Li, 40 мл эфира и 75 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br в 50 мл эфира добавляю р-р 50 г I (R = iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R' = CH<sub>3</sub>) в 70 мл эфира. Спустя 12 час. кипятят 3 часа, гидролизуют HCl (к-той), извлекают нейтр. в-ва и насыщают KOH, эфиром извлекают 40 г II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), т. пл. 64–65° (из бзн.), т. кип. 115–116°/1,5 мм; хлоргидрат, т. пл. 142–142,5°; нодметилат, т. пл. 217–217,5°; оксалат, т. пл. 155–156°. Нагреванием 63,3 г фексоксанусной к-ты с 269 г SOCl<sub>2</sub> (6 час., 80°) получают хлорангидрид фексоксанусной к-ты IV), выход 82%, т. кип. 109–110°/1 мм. К р-ру 4,5 г II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = H) в 6 мл толуола добавляют 9,27 г IV, пропускают HCl (газ) и нагревают 1,5 часа, разлагают HCl (к-той) (1:1), получают III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = H, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>) выход 98%, т. кип. 171–172°/1 мм; оксалат, т. пл. 103–105°. Смесь 22 г 4-метоксисбутана-2 и 40 мл 33%-ного р-ра (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH нагревают 5 час. (80°), получают I (R = R' = CH<sub>3</sub>), выход 80%, т. кип. 50–52°/13 мм. К фениллитию (из 1,3 г Li в 40 мл эфира и 14,4 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br в 40 мл эфира) при –10–14° прибавляют 9 г I (R = R' = CH<sub>3</sub>) в эфире. Смесь подкисляют, извлекают эфиром нейтр. в-ва и выделяют 5,2 г II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = R'' = CH<sub>3</sub>), т. кип. 102–103°/4,5 мм; хлоргидрат, т. пл. 160–161°. К смеси 6 г II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = R'' = CH<sub>3</sub>), 0,42 г Mg в 30 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> прибавляют 7 г CH<sub>3</sub>COCl. После выпадения осадка нагревают 20 мин. при 85–90°, отгоняют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, добавляют р-р Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и эфиром извлекают III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = R'' = CH<sub>3</sub>) (V), выход 6,4 г, т. кип. 94–96°/1,5 мм; хлоргидрат, т. пл. 175,5–176°. Аналогично из соответствующих II и хлорангидридов к-т получены: III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = R'' = CH<sub>3</sub>, R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (VI), т. кип. 97–99°/1,5 мм; хлоргидрат, т. пл. 154,5–155°; III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = R'' = CH<sub>3</sub>, R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (VII), т. кип. 156–158°/2 мм; хлоргидрат, т. пл. 180–180,5° (из ацетона); III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''' = CH<sub>3</sub>), выход 85%, т. кип. 115–117°/1 мм; хлоргидрат, т. пл. 172–173°; III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), выход 72%, т. кип. 120–122°/2 мм; хлоргидрат, т. пл. 153–153,5°; III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), выход 74%, т. кип. 139–142°/1 мм; хлоргидрат, т. пл. 131–131,5° (из сп.); III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>); хлоргидрат, вы-

ход 63%, т. пл. 132–133°. Из маточного р-ра выделяют 5-диметиламино-3-фенил-3-пентен (VIII), т. кип. 87–89°/2,5 мм; хлоргидрат, т. пл. 183–184°. После нагревания (30 мин., 80°), 10,4 г II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 24 г SOCl<sub>2</sub> и 15 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> также получают VIII (2,5 г); III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH); хлоргидрат, выход 34%, т. пл. 163–164° (из ацетона); III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); хлоргидрат, выход 58%, т. пл. 168–169°; III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R''' = CH<sub>3</sub>), выход 59%, т. кип. 114–115°/1 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4988, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9883; хлоргидрат, т. пл. 164–165,5° (из сп.); III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), т. кип. 120–121°/1 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4952, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9804; хлоргидрат, т. пл. 152–153° (из сп.); III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), т. кип. 158–160°/1 мм; хлоргидрат, т. пл. 112–114° (из сп.); пикрат, т. пл. 157–158° (из сп.); III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R''' = CH<sub>3</sub>), т. кип. 101–102°/0,5 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5058, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9997; хлоргидрат, т. пл. 182–182,5° (из ацетона); III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), т. кип. 113–115°/1 мм; хлоргидрат, т. пл. 170–171°. (из ацетона); III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R''' = CH<sub>3</sub>), т. кип. 122–123°/1,5 мм; хлоргидрат, т. пл. 172–173° (из сп.); III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), выход 78,5%, т. кип. 116–118°/1,5 мм; оксалат, т. пл. 165,5–166° (из сп.); нодметилат, т. пл. 180–181° (из сп.); III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), выход 69%, т. кип. 154–157°/1,5 мм; оксалат, т. пл. 170–171°; хлоргидраты V, VI и VII получены также при прямой этерификации соответствующих хлорангидридами в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. К р-ру 3 г II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), в 5 мл ацетона при –7° прибавляют 1,2 г CH<sub>3</sub>COCl. Выделяют III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R''' = CH<sub>3</sub>); хлоргидрат, выход 68,5%, т. пл. 162–163° (из сп.-эф.). При этерификации уксусным ангидридом в присутствии CCl<sub>3</sub>COOH в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> после нескольких дней стояния при ~20° выход 75%. К р-ру 4,7 г II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) в 7 мл ацетона при охлаждении прибавляют 2,22 г CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COCl. Смесь оставляют на 12 час., нагревают 1,5 часа (50–60°). Выделяют III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); хлоргидрат, выход 60%, т. пл. 128–129° (из сп.-эф.). К алколяту II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) (из 0,4 г Na в диоксане) прибавляют по каплям 3,09 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl. Смесь нагревают 2,5 часа, растворяют в 100 мл воды, насыщают Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и получают III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), выход 56%, т. кип. 142–150°/0,5 мм; хлоргидрат, т. пл. 156–158° (из сп.). При нагревании (10 час., 85–90°) смеси 8 г II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 50 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 0,4 г Mg и 6 г CH<sub>3</sub>COCl образуется 2,7 г хлоргидрата исходного спирта и из остатка от филтраты извлекают эфиром 2,5 г продукта дегидратации (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) = CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, т. кип. 91–92,5°/1,5 мм; хлоргидрат, т. пл. 181,5–182° (из ацетона-эф.). К р-ру 2,73 г II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) в 3 мл эфира прибавляют при охлаждении 2,1 г IV в 3 мл эфира. Выпавший хлоргидрат III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>) очищают кипячением в ацетоне, выход 70%, т. пл. 179–180°. Этерификацией II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) хлорангидридами коричной и гидрокориной к-т в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> получены хлоргидраты III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH), т. пл. 180–185°, и III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), т. пл. 141–142°.

В. Р.

71689. 6-аминосалициловая кислота. Гидролиз 2-карбокситринитродифениловых эфиров. Гольдберг, Уокер (6-Aminosalicylic acid. The hydrolysis of



2-carboxytrinitrodiphenyl ethers. Goldberg A. A., Walker H. A.), J. Chem. Soc., 1953, July, 2049—2052 (англ.)

Получена изомерная ПАСК'у 6-аминосалициловая к-та (I) восстановлением 6-нитросалициловой к-ты (II). При гидролизе 2-хлор-6-нитробензойной к-ты (III) водн. р-ром  $K_2CO_3$  в присутствии Cu-бронзы при 175° выход II равен лишь ~10%, при 150° р-ция не идет. II получена с высоким выходом по схеме: III +  $C_6H_5ONa$  (IV) → 2-(HOOC)-3-NO<sub>2</sub>- $C_6H_4OC_6H_5$  (V) → 2-карбокситри-3,2',4'-тринитродифениловый эфир (VI) → II. По этой р-ции, носящей общий характер, синтезированы изомеры II. I обладает очень слабой противотуберкулезной активностью. 50 III и 1 г Cu-бронзы прибавляют к р-ру 30 г КОН в 250 г IV и смесь нагревают 6 час. при т-ре бани 150°, после отгонки IV с паром и подкисления 10 н. HCl выделено 30 г V, т. пл. 162° (из сп.). К 200 мл HNO<sub>3</sub> (d 1,5) при 0° добавляют за 30 мин. 21 г V, через 2 часа (5—0°) выделено 27 г VI, т. пл. 194° (из сп.). Нагревают 35 г VI в 250 мл 2,5 н. NaOH 1 час, подкисляют, до pH 4,5, отделяют 2,4-динитрофенол, подкисляют до pH 2, экстрагируют эфиром II, т. пл. 172° (из толуола). Гидрируют II с Pd/C в разб. HCl и получают хлоргидрат I, т. пл. 216° (разл.); I, т. пл. 148°. Аналогично получены (указаны в-во, т. пл. в °C, в скобках р-ритель при перекристаллизации): 2-карбокситри-5,2',4'-тринитродифениловый эфир, 188—190; 4-нитросалициловая к-та, 236 (водн. сп.); 2-карбокситри-6,2',4'-тринитродифениловый эфир, 176 (сп.); 3-нитросалициловая к-та, 145 (вода); 2-карбокситри-4,2',4'-тринитродифениловый эфир, 155 (водн. сп.); 5-нитросалициловая к-та, 232.

71690. β-Диэтиламиноэтиловые эфиры триметоксибензойных кислот. Раджон, Мендел (β-Diethylaminoethyl esters of the trimethoxybenzoic acids. Rajbhorn Norman, Mendel Arthur), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 2, 218—219 (англ.)

С целью испытания в качестве местных анестетиков синтезированы β-диэтиламиноэтиловые эфиры (ЭФ) 2,3,4-(I), 2,3,5-(II), 2,3,6-(III), 2,4,5-(IV), 2,4,6-(V) и 3,4,5-триметоксибензойных к-т (I—V к-ты). I и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (по 0,024 моля) кипятят 27 час. с 0,05 моля KHCO<sub>3</sub> в 150 мл сухого изопропанола, последний отгоняют в вакууме при 100°, добавляют 100 мл воды, подщелачивают 10%-ным NaOH, извлекают эфиром, из сухого эфира р-ра осаждают HCl (газом) хлоргидрат ЭФ I, выход 44%; т. пл. в °C хлоргидратов ЭФ I—V соответственно: 150—153 (из абс. сп. + абс. эф.), 124—128, 110—114, 164—167, 171—174, 152—155. I, т. пл. 95—87°, и IV, т. пл. 143—144°, получили метилированием (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответствующих оксикислот; V, т. пл. 140—142°, синтезирована р-цией 1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> с C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li и последующим карбоксилированием по методу, описанному ранее (Gilman, Arnitzen, Webb, J. Organ. Chem., 1945, 10, 374). Для получения II 5-бромванилин окисляют (Dakin, Amer. Chem., J., 1909, 42, 477) в 2,5-диоксиз-3-метоксибромбензол, 40 г которого метилируют (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, неочищ. продукт в эфире обрабатывают 3 г Mg в 100 мл абс. эфира, выливают на твердую CO<sub>2</sub>; выход II 0,78 г, т. пл. 99—101°. II не удалось получить р-цией 2,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> с NaOBr в водн. CH<sub>3</sub>OH, так как при этом образуются 2,4,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br, т. пл. 51—53° (из водн. CH<sub>3</sub>OH). III, т. пл. 148—149° получен по методу (Gilman, Thirtle, J. Amer. Chem. Soc., 1945, 66, 858).

Е. Ф.

71691. Азотсодержащие производные эфиров мезо-α,α'-дифенилантаминной кислоты. Торф С. Ф., Хромов Борисов Н. В., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 856—864

В целях изучения курареподобного действия синтезирован ряд эфиров мезо-α,α'-дифенилантаминной к-ты [ROOC (n-R'<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, где R = R' = H (I); R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = H (Ia); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R' = H (Ib); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, R' = H (Ic); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R' = H (Id); R =

= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = NO<sub>2</sub> (Ie); R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = NH<sub>2</sub> (If); R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = NH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>J (Ij). Р-цией C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CN (II) и Br(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III) получен α-циан-α'-карбэтоксидифенилэтан (IV) и, аналогично, из (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CHCN (V) и III—α-циан-α'-карбэтоксидифенилэтан (VI). Омылением IV получена I, дихлорангидрид (VII) которой со спиртом (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH (VIII) и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH (IX) дает соответственно Ia, Ib и Ic. Р-цией Ib и Ic с CH<sub>3</sub>J получают динометилаты Ig и Id соответственно. Нитрование I приводит к образованию мезо-п,п'-динитро-α,α'-дифенилантаминной к-ты [HOOC (n-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (X), диэтиловый эфир которой Ic при восстановлении дает эфир If и далее с CH<sub>3</sub>J динометилат Is. Курареподобным действием обладают Ig, Id и If. К р-ру 23,4 г II и 48,6 г III при охлаждении в течение 20 мин. добавляют C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa (из 4,9 г Na в 120 мл абс. сп.) и через ~12 час. отделяют IV, выход 37,6%, т. кип. 165—178°/1—2 мм, т. пл. 139—140° (из сп.). Аналогично из 19,3 г V, 24,3 г III получают VI, выход 66,8%, т. пл. 165—166° (из сп.). Кипятят 7 час. 27,2 г IV, 68 мл воды, 68 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 34 мл CH<sub>3</sub>COOH, отгоняют 10 мл жидкости, к смеси добавляют 6 мл CH<sub>3</sub>COOH, кипятят еще 6 час., разбавляют водой, осадок фильтруют, растворяют в водн. NaOH, добавляют водн. р-р BaCl<sub>2</sub>, фильтруют, фильтрат подкисляют HCl (к-той) и получают I, выход 92,3%, т. пл. 227—229°. Нагревают 45 мин. 37,8 г I, 59,5 г PCl<sub>5</sub> и 40 мл POCl<sub>3</sub> до образования р-ра, отгоняют 52 мл POCl<sub>3</sub> (50—60°, 40—50 мм) и получают VII, выход 75,1%, т. пл. 186—188° (из бzl.). Кипятят 7,2 г VII в 90 мл абс. спирта и по охлаждению получают Ia, выход 91,6%, т. пл. 140—141°. К 9 мл VIII при охлаждении добавляют 3 г VII, нагревают 1,5 часа при 110—120°, отгоняют избыток VIII, охлаждают, добавляют 20 мл воды, нагревают при 50° и по охлаждению получают Ib, выход 3,7 г, т. пл. 93—95°, дихлоргидрат, т. пл. 239—240°. Аналогично из VII и IX получают Ic, т. пл. 58—60°, дихлоргидрат, т. пл. 205—206°. К р-ру 1,25 г Ib в 25 мл ацетона добавляют 1 мл CH<sub>3</sub>J и получают Ig, выход 73,5%, т. пл. 251—253° (из воды). Аналогично из 1,7 г Ic в 30 мл ацетона и 1 мл CH<sub>3</sub>J получают Id, выход 73,3%, т. пл. 225—226° (из воды). К 50 мл HNO<sub>3</sub> (d 1,52) добавляют в течение 1 часа 10 г I (т-ра —4°, +2°), выливают на лед, осадок кипятят 1 час с 200 мл CH<sub>3</sub>COOH, фильтруют, осадок пересаживают в NH<sub>4</sub>OH·CH<sub>3</sub>COOH и получают X, выход 56,4%, т. пл. 238—240°; Ic, выход 38,8%, т. пл. 159—161° (из сп.). Кипятят 5 час. 2 г Ic, 4,5 г CaCO<sub>3</sub>, 8,5 г SnCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и 40 мл спирта, по охлаждению добавляют 160 мл воды и получают If, выход 70,2%, т. пл. 186—187° (из бzl.). Кипятят 5 час. 0,9 г If, 0,6 г CaCO<sub>3</sub>, 10 мл спирта, 5 мл воды и 1,8 мл CH<sub>3</sub>J и по охлаждению получают Is, выход 42,6%, т. пл. 212—214° (из воды).

Р. Ж.

71692. Синтез N-алкилантрапиновой кислоты путем восстановительного алкилирования. Ваказ, Кониси (還元アルキル化法による N-アルキルアントラニル酸の合成. 若江匡夫, 小西謙三), 有機合成化学協会誌. Юки госсей какаку кейкай, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1953, 11, № 11, 434—436 (япон.)

o-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH (I) конденсируют с CH<sub>2</sub>O (молярное соотношение 1:1) при 30—60° за 30 мин. до o-H<sub>2</sub>C=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, который восстанавливают (H<sub>2</sub>, скелетный Ni, 40—70°, начальное давл. 30 атм, 4—5 час.) в o-CH<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, выход 50%, т. пл. 159—171°. Аналогично I конденсируют с CH<sub>3</sub>CHO до o-CH<sub>2</sub>CH=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH и восстанавливают в o-CH<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, выход 73%, т. пл. 151°.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 955.

J. Ioshioka.

71693. Реакция Зандмейера для моноацилированных арилендиаминов. Бергман, Бентон (Sandmeyer reactions of monoacyl ariylediamines. Berg-

mann Ernst D., Bentov Michael), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 12, 1654—1656 (англ.)

Описано получение циап, бром и иодидов из моноацилированных арилендиамин. Р-р диазония из 4,8 г хлоргидрата N-фталонил-1,2-фенилендиамина добавлен при  $\leq 5^\circ$  к р-ру  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  (из 5,6 г KCN в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 5 г  $\text{CuSO}_4$  в 15 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) под слоем толуола, смесь перемешана 2 часа и нагрета до  $50^\circ$ , выход  $o$ - $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$  (I) 83%, т. пл.  $144$ — $145^\circ$  (из бзл.). К суспензии 3,7 г I в 50 мл спирта добавлено 8 мл  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II), смесь нагрета 2 часа, р-ритель отогнан, остаток нагрет с 50 мл HCl (к-ты), фгалилгидразид отфильтрован, из подщелоченного фильтрата эфиром экстрагирован  $o$ -аминобензонитрил, выход 68%, т. пл.  $47^\circ$  (из эф.-пентр. эф.). Аналогично из 4 г N-фталонил-4-метокси-1,2-фенилендиамина получен 2-амино-5-метоксибензонитрил (III), выход 63%, т. пл.  $130^\circ$  (из бзл.); омылением III KOH в водно-спирт. р-ре получена 2-амино-5-метоксибензойная к-та, выход 51%, т. пл.  $170$ — $171^\circ$  (разл.). Исходя из N-ацетил-1,4-фенилендиамина синтезированы 4-иодацетанилид, выход 51%, т. пл.  $183^\circ$  4-бромацетанилид, выход 47%, т. пл.  $167^\circ$ , 4-цианацетанилид, выход 64%, т. пл.  $204^\circ$  (из воды). Аналогично из N-ацетил-1,3-фенилендиамина получен 3-бромацетанилид, выход 41%, т. пл.  $87^\circ$  (из хлф.), 3-цианацетанилид, выход  $72^\circ$ , т. пл.  $130^\circ$  (из воды). С. И.

71694. Синтез производных гидразидов некоторых феноксикусных кислот. Валерон-Завадовская (Synthese pochodnych hydrazidowch niektórych kwasow fenoksycowych. Waleron-Zawadowska Irene), Acta polon. pharm., 1956, 13, № 2, 127—133 (польск.)

Синтезированы гидразиды 4-нитро-(I), 2-бром-4-нитро-(II) 4-амино-(III) и 2-бром-4-амино-(IV)-феноксикусных к-т. I и II не обладают бактериостатич. активностью; III и IV тормозят рост *Myc. tuberculosis* H<sub>37</sub>Rv при конц-ии 625  $\gamma$ /мл. 373 г 2-Br-4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ONa}$  нагревают до  $180^\circ$  с  $\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , оставляют на сутки, получают 2-Br-4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (V, VI — к-та), выход 70%, т. пл.  $79^\circ$  (из сп.), гидролиз которого с HCl дает VI, выход  $\sim 100\%$ . Насыщ. спирт. р-р 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  или V кипятят с избытком (17%)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , получают I или II (приведены выход в % и т. пл. в  $^\circ\text{C}$  (из сп.) соответственно): 85, 187 (разл.), хлоргидрат, т. разл.  $214^\circ$ ; 98, 189 (разл.). 5 г 4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COONa}$  кипятят 0,5 часа с 2 г 85%-ного  $\text{N}_2\text{H}_4$ , добавляя еще 2 г 85%-ного  $\text{N}_2\text{H}_4$ , кипятят 1 час, после охлаждения разбавляют водой, получают III, выход 76%, т. пл.  $129^\circ$ . 5 г 4- $\text{NH}_2$ -2-Br- $\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COONa}$  нагревают 0,5 часа с 5-кратным избытком  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , получают IV, т. пл.  $128^\circ$ . Т. А.

71695. Реакционная способность галоида в изомерных 4- и 4'-хлоразоксибензолах. Кортни, Гейпел, Шрайнер (Reactivity of the halogen in the isomeric 4-and 4'-chloroazoxybenzenes. Courtney John J., Geipel Lothar E., Shriner R. L.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1955, 62, 264—267 (англ.)

Изучена подвижность галоида в пара-положении к азокси-группе в изомерных  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (Ia) и  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$  (Ib) по кол-ву Cl-иона, образующегося при р-ции с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ . Азокси-группа увеличивает подвижность галоида по сравнению с азогруппой, но ее влияние значительно меньше, чем нитрогруппы; Ib немного более реакционноспособен, чем Ia. К р-ру 32,5 г 4-хлоразобензола в 370 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют 70 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , оставляют на 7 дней при  $25^\circ$ , прибавляют воду и отделяют Ia, выход 75%, т. пл.  $59$ — $61,5^\circ$ . К 17,2 мл 1 M р-ра Cl<sub>2</sub> в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют 2,84 г Ia и 20 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , через 8 дней выливают на лед и отделяют 4,4'-дихлоразоксибензол, т. пл.  $153$ — $154,5^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и сп.). К р-ру 4,8 г Cl<sub>2</sub> в 100 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют 13,4 г азоксибензола, через 6 дней р-р выливают на лед и отделяют Ib, выход 15 г, т. пл.  $67,5$ — $68^\circ$  (из сп.). И. Л.

71696. Синтез производных гидразобензола восстановлением ферросилицием. Инда, Сибано, Кониси (ケイ素鉄還元によるヒドラゾベンゼン誘導体の合成. 飯田弘忠, 柴野隆治, 小西功三), 工業化学雑誌, Koré kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 11, 830—832 (япон.)

Смесь 10 г  $o$ - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , 15—30 г 13—18%-ного р-ра NaOH, 7,9 г Ca (OH)<sub>2</sub> и 6—9 г ферросилиция с содержанием 15% Si перемешивают 2—6 час. при  $100^\circ$ , выход ( $o$ - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH})_2$  38—88%; лучший выход наблюдается при применении 9 г ферросилиция, р-ра 20 г NaOH и продолжительности р-ции 4,5 часа. Аналогично получен ( $o$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH})_2$  с выходом 88% при р-ции 10 г  $o$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  с 8 г ферросилиция в 30 г 15%-ного р-ра NaOH и 7,9 г Ca(OH)<sub>2</sub> (2,2 часа,  $100^\circ$ ).

Chem. Abstr., 1955, 49, 10873.

Katsuya Inouye.

71697. Сравнительная реакционная способность изоцианатных групп в толуол-2,4-диизоцианате. Саймонс, Арнолд (Relative reactivity of the isocyanate groups in toluene-2,4-diisocyanate. Simons Donald M., Arnold Robert G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1658—1659 (англ.)

Из  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$  наиболее реакционноспособным по отношению к аминам является пара-изомер. В  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$  (NCO)<sub>2</sub>-2,4 (I) легче реагирует NCO-группа в пара-положении. К 1 моль I в тетрагидрофуране прибавлен при  $-25^\circ$  1 моль анилина, через  $\sim 12$  час. ( $\sim 20^\circ$ ), смесь выливают в 6 н. HCl, выделен 3-амино-4-метилкарбанилид (II), выход 68%, т. пл.  $200$ — $201^\circ$  (из сп.), строение которого подтверждено ИК-спектром и встречным синтезом. К р-ру 0,2 моль 3- $\text{NO}_2$ -4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$  в 300 мл диоксана прибавляют 0,2 моль  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  в 50 мл диоксана, нагревают 30 мин., получают 4-метил-3-нитрокарбанилид, т. пл.  $218$ — $219^\circ$ , после гидрирования с 5 г скелетного Ni в спирте-тетрагидрофране ( $60^\circ$ , 90 ат) выделен II. Аналогично получен 2-метил-5-нитрокарбанилид (т-ра плавления зависит от скорости нагревания) и из него—2-метил-5-аминокарбанилид, т. пл.  $>200^\circ$ . Я. К.

71698. Соли алкоксифенилгуанидина. Их приготовление и использование в качестве осадителей пикриновой кислоты. Пазини, Верчеллоне (Sali di alcosifenilguanidinio. Loro preparazione ed impiego come precipitanti dell'acido picrico. Pasini C., Vercellone A.), Farmaco. Ed. scient., 1955, 10, № 11, 823—835 (итал.; рез. англ.)

Приготовлены соли 4-метокси-(I), 4-этоксид-(II), 4-пропокси-(III), 4-бутоксид-(IV), 4-изоамилокси-(V), 4-октилкси-(VI), 4-додецилкси-(VII), и 4-гексадецилкси-фенилгуанидина (VIII). Растворимость пикратов I—VIII уменьшается с увеличением атомов C в алкоксигруппе. При 2—3-кратном избытке соли I—VIII можно количественно определить пикриновую к-ту (IX) при конц-ии 20 мг/л и pH 2,5—9 с ошибкой меньше 0,3%. Карбонат VI применен для колич. определения разнообразных пикратов органич. оснований (ПОО): к р-ру 30—50 мг IX или ПОО в 150—200 мл воды при  $70^\circ$  вводят реагент (р-р 0,2944 г карбоната VI в 11 мл 0,1 н. HCl и 10—15 мл воды доведен до 100 мл водой) в кол-ве  $\sim 1,5$  мл на 1 мг ПОО, через несколько часов количественно отделяют пикрат VI. По своим свойствам карбонат VI превосходит «нитрон». Соли I—VIII успешно использованы для превращения ПОО в соли любых других к-т р-цией двойного обмена. 0,393 г дипикрата  $\alpha$ -три-метиламино- $\beta$ -4(5)-имидазолпропионовой к-ты смешивают с 0,420 г карбоната VII, вводят смесь понемногу в 15 мл кипящей воды, кипятят 14 мин., через несколько часов отделяют основание, выход 76%. Аналогично из дипикрата мурексина и дихлорида лауроцифенил-2,4-дигуанидина (X), получают хлоргидрат хлорида мурексина, выход 92%, из пикрата гликокола и карбоната лауроцифенил-2,4-дигуанидина (XI)—гликокол, выход 99%; из пикрата холина и XI (добавка 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )—сульфат холина, выход 96% из пикрата 5-окситриптамина и XI (добавка креати-

нина и 0,1 н.  $H_2SO_4$ )—двойной сульфат 5-окситриптамина и креатинина, выход 88%; из пикрата ауреоминина и хлорида VIII в  $CH_3OH$  ( $\sim 20^\circ$ )—хлоргидрат ауреоминина. Взаимодействием 4-нитрофенолята К с алкилбромидом (180—210°, 2-3 часа) получены 4-н-прокси-, 4-н-бутокси-, 4-изоамилокси-, 4-н-октилокси- и 4-лаурилоксинитробензолы; в случае 4-нитроцетилоксибензола реакционную смесь экстрагируют 10—12 час.  $CH_3OH$ , т. пл. 54—56°. 4-алкоксинитробензолы гидрируют со скелетным Ni в 20 ч. спирта при 50 атм, выделены хлоргидраты 4-н-октилокси (т. разл. 185°) и 4-цетилоксиаминобензол, т. разл. 175°. 30 г хлоргидрата анизидина кипятят с 6,5 г цианамидом, 20 мл этилацетата и 100 мл спирта, выделен карбонат I, т. пл. 158—162° (разт.); действием IX на кипящий водн. р-р карбоната I получают пикрат I, т. пл. 187—191° (из сл.). Аналогично получены другие карбонаты (даны в-во, т. пл. в °C с разл.): II (из хлоргидрата фенетидина), 167—171; III 143—147; IV, 152—156; V, 142—147; VI, 138—143; VII, 125—134 (из 80%-ного  $CH_3OH$ ). Из карбонатов действием IX получают пикраты (даны в-во, т. пл. °C): II, 193—195; III, 195—196,5; IV, 179—181; V, 189—195; VI, 165—166,5; VII, 159—161; VIII (из хлорида VIII), 190; из хлоргидрата 4-лауроксанилина, как карбонат I, получен хлорид VII, т. разл. 165°, так же из хлоргидрата 4-цетилоксианилина получен хлорид VIII, т. пл. 198°. Р-р 28 г X в 300 мл смеси воды-спирта (1:1 по объему, обрабатывают р-ром 6,5 г  $Na_2CO_3$  в 500 мл воды, получают карбонат X, т. пл. 133—138° (разл.). Л. Я.

71699. Действие тепла на S-кротилсульфидную кислоту и родственные соединения. Петропулос, Маккол, Тарбелл (The action of heat on o-crotylthio benzoic acid and related compounds. Petropoulos J. C., McCall M. A., Tarbell D. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 5, 1130—1134 (англ.). Аллил- и кротилсульфиды при нагревании ведут себя отлично от аналогичных простых эфиров. 4,6- $Cl_2$ -2-( $HOOC$ ) $C_6H_3SCH_2CH=CH_2$  (I) при 275° частично превращается в 3,5- $Cl_2$ -2-HS  $C_6H_3COOH$  (II), и [4,6- $Cl_2$ -2-( $HOOC$ ) $C_6H_3S_2$ ] (III). Из  $o-HOOC$  $C_6H_3SCH_2CH=CHCH_3$  (IV) при 260° образуется 2-этил-2,3-дигидробензтиофен (V) и 7-карбоксив-V (VI). Строение полученных в-в подтверждено встречным синтезом. Декарбокслирование сопровождается перегруппировкой кротильной группы без инверсии с последующей циклизацией в V и VI. Нагревают 2 г I 45 мин. при 200—275° до прекращения газов, остаток растворяют в эфире, экстрагируют 5%-ным р-ром  $NaHCO_3$ , подкисляют, полученный продукт (1,7 г) хроматографируют на  $Al_2O_3$  и выделяют III, т. пл. 153—156°; прибавлением щелочи к эфир. р-ру получено 0,6 г в-ва, из которого действием Zn-пыли в 75%-ной  $CH_3COOH$  (1,5 часа) и обработкой HCl (к-той) выделен II, т. пл. 206,5—207,5° (из водн.  $CH_3OH$ ). Действием хлорамина на  $C_6H_3SCH_2CH=CHCH_3$  (VII) получен сульфитимин  $n-CH_3C_6H_4SO_2N=CHCH_2CH=CHCH_3$  (VIII), выход 64%, т. пл. 69—71°. 5,15 г VII пиролизуют 2 часа в  $N_2$ , выделен  $C_6H_3SH$  в виде дисульфида, выход 4,4% и 90% исходного VII. К 38,5 г  $o-HSC_6H_3COOH$  (IX) в 300 мл  $CH_3OH$ , содержащего 0,5 мл  $CH_3ONa$ , постепенно прибавляют 81 г  $CH_3CH=CHCH_2Br$ , кипятят 3 часа, остаток после отгонки р-рителя нагревают с 10% щелочи, фильтрат подкисляют, получают 26,4 г  $o-HOOC$  $C_6H_3SCH_2CH=CHCH_3$  (X), т. пл. 138,5—139,5° (из бзл.). Гидрируют X над Pd/C и получают  $o-HOOC$  $C_6H_3SCH_2CH_2CH_3$  (XI), т. пл. 97,5—98,5°. Нагревают X 2 часа в  $N_2$ , остаток (19 г) растворяют в  $C_6H_6$ , экстрагируют 5%-ным р-ром  $NaHCO_3$ , подкисляют, выделено 3,23 г VI, т. пл. 147—148°. Из бензольного слоя после действия щелочи выделено 2 г V, т. кип. 69—72°/0,7—0,8 мм,  $n_D^{20}$  1,5714; с хлорамином 2 г V образует сульфитимин V, т. пл. 129—129,5°, при действии 30%-ной  $H_2O_2$  на V образуется соответствующий сульфон, т. пл. 71—73°. Обработкой 3 г VI скелетным Ni в водн. р-ре  $Na_2CO_3$  получено 1,9 г  $m-C_4H_9C_6H_3COOH$  (XI). При окислении XI образуется

$m-C_6H_4(COOH)_2$ . При нагревании 447 мг VI, 2 мл хинолина и 300 мг Si-порошка 30 мин. образуется V, выход 79%, т. кип. 135—140°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5798. Нагревают 15,4 г IX, 18,3 г  $C_2H_5CHBrCOOH$  и 45 г  $K_2CO_3$  в 200 мл ацетона, выделена  $o-HOOC$  $C_6H_3SCH_2CH_2COOH$  (XII), т. пл. 173,5—174° (из воды). Нагревают 4 г XII, 9 мл  $(CH_3CO)_2O$  и 2 г  $CH_3COONa$  20 мин. до прекращения выделения  $CO_2$ , выделено 2,5 г 2-этил-3-ацетоксибензтиофена (XIII), т. кип. 172—174°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,5770. Неочищ. XIII (из 15 г XII) нагревают 2,5 часа с 100 мл 10%-ного NaOH, подкисляют HCl и экстрагируют эфиром 7,8 г 2-этил-3-оксибензтиофена (XIV), т. кип. 166—168°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,6062. К 4 г XIV, 5 мл  $N_2H_4 \cdot H_2O$  и 25 мл  $(CH_3OCH_2OH)_2$  при 125° прибавляют 2,5 г KOH, выдерживают 1 час при 125—130°, медленно нагревают до 215°, выдерживают 4,5 часа при этой т-ре, выделен 1,6 г V, т. кип. 130—133°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,5840. 128 мл  $CH_2=CHCOOCH_3$ , 118 мл  $C_6H_5SH$  и 5 капель пиперидина нагревают 22 часа, отгоняют избыток акрилата, нагревают 15 час. с 300 мл разб. HCl и 600 мл ацетона, после разбавления водой, экстрагирования эфиром, промывания эфирной вытяжки насыщ. р-ром  $NaHCO_3$  и подкисления щел. р-ра получен  $C_6H_5S(CH_2)_2COOH$  (XV), выход 67%, т. пл. 60,5° (из гептана). При действии  $H_2SO_4$  XV циклизуется в тioxроманон (XVI). При р-ции XVI с  $CH_3MgX$  образуется 4-окси-4-метилтиохроман (XVII). Дегидратируют 5 г неочищ. XVII при 150° действием  $J_2$ , продукт р-ции растворяют в эфире, промывают р-ром  $NaHSO_4$ , перегонкой выделено 3,22 г дистиллата с т. кип. 138—140°/15 мм, который гидрированием 19 час. в 15 мл лед.  $CH_3COOH$  над 300 мг  $PtO_2$  превращен в 4-метилтиохроман (XVIII) выход 90%, т. кип. 134—136°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,6008; сульфитимин XVIII, т. пл. 142—143°. Нагревают 48 час. 6 г 3-ацетилбензтиофена с 25 г амальгированного Zn, 25 мл конц. HCl, 10 мл воды и 10 мл толуола, перегонкой с паром выделено 3 г 3-этилбензтиофена (XIX), т. кип. 130—131°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,6028. Нагревают 1,2 г XIX 6 час. с 4 мл 30%-ной  $H_2O_2$  и 15 мл лед.  $CH_3COOH$  при 80—85°, получена 1,1-диоксид XIX (XX), т. пл. 130—131° (из водн.  $CH_3OH$ ), которая при гидрировании в лед.  $CH_3COOH$  над Pd превращается в диоксид V, т. пл. 37,5—38° (из водн.  $CH_3OH$ ). Из 26 г  $CH_3CH=CHCOOH$ , 33 г  $C_6H_5SH$  и 5 капель пиперидина после нагревания 5 час. на водяной бане и затем до 245° и перегонки получено  $C_6H_5SCH_2CH_2CH_2COOH$  (XXI), выход 72%, т. кип. 182°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,5590. При циклизации 23 г неочищ. XXI действием 230 г конц.  $H_2SO_4$  получено 8,4 г 2-метил-4-тиохроманона (XXII), т. кип. 146—147°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,6125; семикарбон, т. пл. 168—169°. Восстановлением XXII (как при получении XIX) синтезирован 2-метилтиохроман, выход 43%, т. кип. 125—127°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,5878; сульфитимин, т. пл. 139—140°. 14,5 г  $C_6H_5SH$ , 14 г  $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$  и 3 капли пиперидина нагревают от 130 до 250°, после обычной обработки получено 11,5 г  $C_6H_5SCH_2CH_2CH_2COOH$  (XXIII), т. кип. 188—190°/12 мм, т. пл. 31,5—32° (из пентана). При циклизации 10 г XXIII 100 г конц.  $H_2SO_4$  получено 5,3 г 3-метил-4-тиохроманона, т. кип. 146—150°/10 мм, т. пл. 41—42° (из пентана), восстановленного подобно XXII в 2-метилтиохроман, т. кип. 132—134°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,6020; сульфитимин, т. пл. 142—143°. Я. К.

71700. Оптически активные  $\alpha$ -фенилэтилтиурониевые соли как новые основания для расщепления рацематов. Получение обоих антиподов 3,3-дифенил-3-циано-1-метилпропанкарбоновой кислоты. Клетцер (Optisch-aktive  $\alpha$ -Phenyläthyl-thiuroniumsalze als neue Spaltbasen. Darstellung der beiden Antipoden der 3,3-Diphenyl-3-cyano-1-methylpropancarbonsäure-(I). Klötzer W.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 2, 346—353 (нем.).

На примере 3,3-дифенил-3-циано-1-метилпропанкарбоновой к-ты (I) и N-формилфенилаланина (II) показана возможность расщепления на оптич. антиподы через  $\alpha$ -фенилэтилтиурониевые соли. Необходимый оптически



активный хлористый  $\alpha$ -фенилэтилтиуроний (III) был получен из рацемата III расщеплением *d*-камфорной к-той (IV). 42 г  $C_6H_5CHClCH_3$ , 35 г тиомочевины, 100 мл 80%-ного  $CH_3OH$  кипятят 2 часа, отгоняют р-ритель в вакууме, добавляют 150 мл воды, извлекают примеси 100 мл эфира и осаждают  $\alpha$ -фенилэтилтиуронийацетат (V) добавлением р-ра 70 г кристаллич.  $CH_3COONa$  (VI) в 100 мл воды, через 1 час фильтруют, тщательно отжимают несколько часов, промывают 100 мл эфира, получают 50 г V, т. пл. 140—145° (разл., из воды). 90 г V, 37 г IV, 190 мл  $CH_3OH$  нагревают до растворения, выливают в 560 мл воды при 80°, через 3 часа отфильтровывают 47 г неочищ. (—)- $\alpha$ -фенилэтилтиуроний-*d*-камфората (VII), после очистки растворением в  $CH_3OH$  и осаждением эфиром, т. разл. 190—191°.  $[\alpha]_D^{20} = -90,0^\circ$  (с 2,5;  $CH_3OH$ ). Из фильтрата после отделения VII добавлением 120 г VI осаждают 50—55 г неочищ. (+)-V,  $[\alpha]_D^{20} + 57^\circ$  (сп.), который очищают растворением в 100 мл  $CH_3OH$  с 12 г IV, выливанием в 200 мл воды при 80°, охлаждением до 0° и кипячением фильтрата с углем. Добавлением 50 г VI осаждают 25—30 г (+)-V, растворяют его при 0° в 100 мл воды и 20 мл конц. HCl, добавляют еще 100 мл конц. HCl, через 1 час фильтруют, промывают эфиром, сушат над КОН, получают 12 г (+)-III, т. разл. 156—162°,  $[\alpha]_D^{20} + 170^\circ$  (с 5; сп.). Для получения (—)-III 47 г VII встряхивают с 100 мл эфира, 75 мл воды и 12,5 мл конц. HCl, к водн. слою при 0° добавляют 50 мл конц. HCl и через 1 час отфильтровывают (—)-III; из эфира регенерируют IV; р-цией (+)-III с VI в воде получают (+)-V, т. разл. 152—154°.  $[\alpha]_D^{20} + 170^\circ$  (с 5; сп.). К суспензии 38 г чистого VII в 220 мл спирта при 50° добавляют 27,8 г I в 80 мл горячего спирта, нагревают до растворения, фильтруют, через 18 час. отфильтровывают (маточный р-р содержит соль (+)-I 21,4 г (—)- $\alpha$ -фенилэтилтиурониевой соли (—)-I, т. разл. 184—186° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D^{20} - 105^\circ$  (с 1;  $CH_3OH$ ). 18,3 г этой соли разлагают встряхиванием с 60 мл эфира и 40 мл 5%-ной HCl, из водн. слоя регенерируют добавление VI (—)-V, из эфира выделяют 10,5 г (—)-I, т. пл. 83—86°,  $[\alpha]_D^{20} - 58^\circ$  (с 5; пиридин). К р-ру 2,2 г II, 2,8 г (—)-V в 6 мл  $CH_3OH$  добавляют 40 мл воды (40—50°),  $CH_3OH$  удаляют в вакууме ( $\sim 20^\circ$ ), водн. р-р фильтруют, оставляют 2 часа при 30° и 24 часа при 0°, отфильтровывают 1,8 г соли (—)-II, очищают ее растворением в  $CH_3OH$  и осаждением эфиром, т. пл. 154°,  $[\alpha]_D^{20} - 137,5^\circ$  (с 2; сп.). 0,5 г этой соли встряхивают с 10 мл 1 н. HCl и 10 мл этилацетата, из последнего при упаривании в вакууме получают 0,2 г (—)-II, т. пл. 164—167°,  $[\alpha]_D^{20} - 72^\circ$  (с 2,5; сп.). Из фильтрата после отделения соли (—)-II аналогично получают 1,1 г неочищ. (+)-II, который очищают превращением в соль с (+)-V, аналогично предыдущему. При р-ции (+)- $C_6H_5CHClCH_3$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 48^\circ$ , с тиомочевинной и последующей обработки VI образуется сильно рацемизованный (—)-V,  $[\alpha]_D^{20} - 33,3^\circ$  (с 7,5; сп.).

**71701. Синтез изопропилнафталина и вторичного бутилнафталина алкилированием нафталина oleфинами.** Топчиев А. В., Паушкин Я. М., Курашев М. В., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 1, 95—98

Комплекс ортоформной к-ты —  $BF_3$  (ФБ) является эффективным катализатором алкилирования нафталина (I) oleфинами. Так, при р-ции I в  $CCl_4$  с пропиленом (II) в присутствии 10—15% ФБ при 95° получена фракция с т. кип. 260—280°, выход 91%, содержащая 69% фракции с т. кип. 260—265°, соответствующей изопропилнафталину (III) и 6% полиизопропилнафталина. При более низкой т-ре выход III понижается. Выход III повышается при увеличении соотношения I : II от 1 : 1 к 2 : 1. Аналогично из I в  $CCl_4$  и  $n$ - $C_4H_9$  в присутствии ФБ образуется втор-бутилнафталин (фракция с т. кип. 275—280°) с небольшой примесью ди-втор-бутилнафталина. Я. К.

**71702. Исследование реакции действия брома на 1-фенил-1- $\alpha$ - (или  $\beta$ -) нафтил-2-метилэтилены.** Халецкий А. М., Каплан А. Я., Ж. общ. химии, 1956, 28, № 2, 434—440

Синтезированы 1-фенил-1- $\alpha$ -нафтил-2-метил-2-бромэтилен (I) и 1,2-дибром-1-фенил-1- $\beta$ -нафтилпропан (II). Действием  $C_2H_5MgBr$  (III) на фенил- $\alpha$ - (или  $\beta$ -) нафтилкетон (IV и V) получены соответственно 1-фенил-1- $\alpha$ - (или  $\beta$ -) нафтилпропанола-1 (VI и VII), дегидратация которых приводит к 1-фенил-1- $\alpha$ - (или  $\beta$ -) нафтил-2-метилэтиленам (VIII и IX). Течение бромирования зависит от строения соединения: так, при бромировании VIII диоксандибромидом (X) образуется I, IX, при бромировании дибромпиридином (XI) присоединяется  $Br_2$  с образованием по-видимому, II. Строение VIII и IX доказано окислением  $Pb(CH_3COO)_4$  до IV или V. При бромировании VII также образуется II. I обладает эстрогенной активностью, II — весьма малоактивен. К III (из 7,2 г Mg) добавляют при 0° эфир. р-р 25 г IV, нагревают 1 час, выделяют VI, выход 29,1 г, т. кип. 162—186°/1 мм,  $n_D^{20} 1,6139$ ,  $d_4^{20} 1,255$ . Остаток после отгонки VI плавится при 67—88° (из сп.) и возможно представляет собой димер 1-фенил-1- $\alpha$ -нафтил-2-метилэтилена. Р-р 20 г VI и 20 г  $KHSO_4$  кипятят 2,5 часа, выход VIII 37%, т. кип. 141—151°/2 мм, т. пл. 72—73° (из водн. сп.). К 5,9 г VIII добавляют 6,3 г X, нагревают 15 мин. при 75—80°, добавляют 5%-ный р-р  $NaHCO_3$ , промывают водой и экстрагируют эфиром I, выход 5,8 г, т. кип. 240—252°/10 мм, т. пл. 92—94° (из разб. сп.). К III (из 4,8 г Mg) добавляют при —12° эфир. р-р 15 г V, кипятят 2 часа, через  $\sim 24$  часа выделено 40 г VII, т. кип. 213°/2 мм (разл.), т. пл. 115—116° (из сп.). 13 г VII и 6,5 г  $KHSO_4$  нагревают 1 час при 110—120°; растворяют в петр. эфире и выделяют IX, выход 4,8 г, т. пл. 106,5—107° (из сп.-ацетона; 3 : 1). Р-р 1,5 г IX в 10 мл лед.  $CH_3COOH$  и 1,35 г XI в 5 мл лед.  $CH_3COOH$  нагревают до обесцвечивания, выливают смесь в воду и отделяют II в виде вязкой массы. 2 г VII в 12 мл лед.  $CH_3COOH$  смешивают с 2 г X, выделяется II. И. Л.

**71703. Нитрование 2-метилнафталина.** Бринк Ш. (Nitration of 2-methylnaphthalene. Brink J. A., Jr., Shreve R. Norris), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 4, 694—702 (англ.)

При нитровании 2-метилнафталина (I) в различных условиях, а именно  $HNO_3$  в жидкой фазе при  $> 35^\circ$ ;  $HNO_3$  при 0—5°; дымящей  $HNO_3$  при 0° (р-р I в смеси  $CH_3COOH$ , лед.  $CH_3COOH$  и  $(CH_3CO)_2O$ ; смесь 25%  $HNO_3$ , 55%  $H_2SO_4$  и 20% воды образует главным образом 1-нитро-2-метилнафталин (II). Образование динитросоединения наблюдается при применении  $(CH_3CO)_2O$  в качестве р-рителя. Лучший выход II, равный 57%, достигнут при нитровании избытком 70%-ной  $HNO_3$  при 0—30°, а также нитрующей смесью (избыток 15%). Н. П.

**71704. Замещенные гидразидкарбамида, гидразидтиокарбамида и их продукты превращения.** Рид Хилленбранд, Эртель (Über substituierte Hydrazidcarbamide, Hydrazidthio-carbonamide und deren Umwandlungsprodukte. Ried Walter, Hillenbrand Horst, Oertel Georg), Liebigs Ann. Chem., 1954, 590, № 2, 123—128 (нем.)

Изучено взаимодействие  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (I) с  $RCOCl$  (II) (здесь и далее  $R = (C_6H_5)_2N$ ,  $6R = (C_2H_5)_2N$ , в  $R =$  — пирролидил;  $gR =$  пиперидил,  $dR =$  карбазил). При р-ции I с разб. р-ром II в  $CH_3OH$  образуется  $(C_6H_5)_2NCONHNH_2$ ; аналогично реагируют с I независимо от условий II ( $R =$  фенил- $\beta$ -нафтиламин и II ( $R =$  ди- $\beta$ -нафтиламин). При р-ции же I с конц. р-ром II в  $CH_3OH$  образуется  $RCONHNHCOOR$  (IIIa). Вне зависимости от соотношения компонентов из I и II, содержащих остатки вторичных жирных или гетероциклич. аминов, образуются только III. Из IIIa — в I в  $CH_3OH$  образуются соответствующие  $RCOOCH_3$  (IV). Р-ция  $RCOCl$  (V) с I протекает сложно с образованием различных в-в в зависимости от кол-ва I и

продолжительности р-ции. Из **Ve** (е — здесь и далее  $R = C_6H_5NC_2H_5$ ) и **I** в зависимости от условий образуется  $RCSNHNHCSR$  (**Vle**), **IIIe** или  $RCONHNHCSR$  (**VIIe**). К нагретому насыщ. р-ру 10 г **IIa** в  $CH_3OH$  прибавляют 5 г 25%-ного **I**, выделен **IIIa**, выход 9 г, т. пл. 219° (из  $CH_3OH$ ). Аналогично в отсутствие р-рителя получены следующие **III** (указано кол-во **II** в г, выход **III** в г, т. пл. в °C): **IIIb**, 3, 1,4, 159; **IIIc**, 2,7, 1, 176; **IIId**, 5, 2,5, 188; **IIIe**, 4,6, 2, 210. Смесь 6,8 г **IIIe**, 50 мл  $CH_3OH$  и 10 мл 2,5%-ного **I** слабо нагревают до начала р-ции, отгоняют р-ритель; после перегонки дистиллат разделяется на 2 слоя, из верхнего выделено 2 г **IVb**, т. кип. 34—36°/30 мм. Аналогично получен **IVb**, т. кип. 100°/30 мм. К р-ру 11,4 г  $CSCl_2$  в 150 мл эфира прибавляют при охлаждении и перемешивании р-р 4,3 г этиленимина и 5,9 г  $(CH_3)_3N$  в 200 мл эфира, из филь-

тра выделен  $CH_3CH_2NCSCl$ , выход 4,1 г, т. пл. 125—126° (из эф.). Аналогично получены **Vb**, т. пл. 96°, и **Vg**, т. пл. 233°. К р-ру 18,5 г  $C_6H_5N(CH_3)CSCl$  в 100 мл диоксана прибавляют 20 г **I**, нагревают 2 часа, из нижнего слоя выделен  $C_6H_5N(CH_3)CSNHNHCSN(CH_3)C_6H_5$ , выход 3,7 г, т. пл. 157° (из сп.). Аналогично при проведении р-ции в тетрагидрофуране при охлаждении получен с плохим выходом **Vle**, т. пл. 152°. При нагревании 30 мин. из нижнего слоя выделен **VIIe**, т. пл. 157° (из сп.). При нагревании 4 часа образуется **IIIe**, т. пл. 164° (из сп.). К р-ру 1,2 г **Vb** в 30 мл тетрагидрофурана прибавляют 0,8 мл **I**, смесь нагревают по окончании бурной р-ции 10 мин., осадок промывают водой, выделено 0,4 г **VIb**, т. пл. 180° (из сп.). Я. К. 1705. Оксимы 9-антральдегида. Мик, Дани (The oximes of 9-anthraldehyde Meek John S., Dann John R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6677—6678 (англ.).

Получены син-(**I**) и анти-9-антральдоксимы (**II**), строение которых подтверждается их хим. свойствами. При действии  $NH_4OH \cdot HCl$  (**III**) на 9-антральдегид (**IV**) по Физеру и Хартвеллу (J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 2555) образуется **V**, выход 66%, т. пл. 165—166° (из сп.), хорошо растворим в горячем 5%-ном р-ре  $NaOH$ . 0,024 моля **IV**, 0,073 моля **III**, 25 мл пиридина и 25 мл абс. спирта нагреты 1,5 часа, после отгонки р-рителей осадок смешан с 25 мл воды, отфильтрован и промыт 10 мл воды, получен **II**, выход 97%, т. пл. 218—220° (из сп.), нерастворим в р-ре  $NaOH$ . При нагревании 0,2 г **I** в 10 мл спирта с 2 каплями конц.  $HCl$  17 час. получено 0,15 г **II**. Нагревание **I** и **II** с  $(CH_3CO)_2O$  10 мин. ведет соответственно к ацетату 9-антральдоксима, т. пл. 132—133°, и 9-цианатрацену (**V**), т. пл. 173—174°. При кипячении **I** с  $(CH_3CO)_2O$  15 мин. образуется **V**. Нагреванием эквимольных кол-в **I**, аллилхлорида (**VI**) и  $NaOH$  в водн. спирте получен О-аллил-**I**, т. пл. 85—86°. Кипячение **I** с избытком 5%-ного р-ра  $NaOH$  и аллиловым спиртом 21 час приводит к **V**. При нагревании **II** с избытком **VI** и эквимольным кол-вом  $NaOH$  в водно-спирт. р-ре образуется **V**.

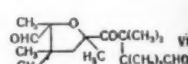
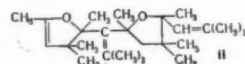
71706. Новый синтез 4,5-диметилфенантрена. Бергман, Пелхович (A new synthesis of 4,5-dimethylphenanthrene. Bergmann Ernst D., Pelchowitz Z. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 11, 2663—2665 (англ.).

Осуществлен синтез 4,5-диметилфенантрена (**I**) по схеме: 6,6'-диметилдифеновая к-та (**II**) → 2,2'-бис-(оксиметил)-6,6'-диметилдифенил (**III**) → 2,2'-бис-(бромметил)-6,6'-диметилдифенил (**IV**) → 4,5-диметил-9,10-дигидрофенантрен (**V**) → **I**. Взвесь 12 г **II** (диметилловый эфир **II**, т. кип. 140—142°/0,2 мм) в эфире прибавляют к р-ру 5 г  $LiAlH_4$  в 500 мл эфира, нагревают 4 часа, выход **III** 85%, т. пл. 125° (из бэл.). К взвеси 9 г **III** в 300 мл  $C_6H_6$ , содержащего несколько капель пиридина, прибавляют 28 г  $PBr_3$ , после нагревания (2 часа, 60°) и обычной обработки получен **IV**, выход 90%, т. пл. 69,5—70°. К р-ру 5,5 г **IV** в 130 мл эфира постепенно прибавляют р-р  $C_4H_9Li$  (из 0,3 г  $Li$  и 3,7 г  $C_4H_9Br$  в 35 мл эфира), через час смесь нагревают

1 час, получено 2,4 г **V**, т. кип. 115—117°/0,2 мм. Нагревают 0,5 г **V** и 0,5 г 10%-ного  $Pd/C$  4 часа при 300° в токе  $N_2$ , экстрагируют эфиром **I**, т. пл. 76,3—76,7° (из сп.); комплекс с 2,4,7-тринитрофлуореноном, т. пл. 122°. Приведена кривая УФ-спектра **V** в спирте. Я. К.

71707. Полимеризация полиэтиленовых соединений, образующихся при восстановлении окиси мезитила. Лэ Тхи Тхуань (Polymérisation des dérivés polyéthyléniques provenant de la réduction de l'oxyde de méstyle. Le Thi Thuan, m-ile), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 642—656 (франц.).

Исследованы продукты полимеризации 2,3,3,5-тетраметил-2-β,β-диметилвинил-2,3-дигидрофурана (**I**), образующегося в числе других продуктов при восстановлении окиси мезитила (**II**)  $Mg$  и  $CH_3COOH$ . При полимеризации **I** в присутствии  $SnCl_4$  в зависимости от кол-ва катализатора и условий р-ции образуются соединения различной степени полимеризации, из которых исследованы димер (**III**), пентамер (**IV**) и гексамер (**V**). Строение **III—V** подтверж-



дено аналитич. данными, определением иодных чисел, определением мол. весов криоскопич., вискозиметрич. и рефрактометрич. методами, давшими совпадающие результаты, и хим. способами: **III**, как соединение, в состав которого входит дигидрофурановый цикл, образует моноксим, моногидрат и соединение с 1 молекулой спирта, т. кип. 145°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,4807; при озонировании поглощает  $3O_3$  и при гидролизе озонидов дает 2 моля  $CO(CH_3)_2$ , 1 моль  $CH_3COOH$  и 1 моль диальдегида (**VI**); строение **VI** установлено окислением  $(CH_3COO)_4Pb$  в 2,3,3,5-тетраметил-2-формилтетрагидрофуранкарбоную-5 к-ту и метил-2-формилизопропилкетон, окисленные  $Ag_2O$  в 2,3,3,5-тетраметилтетрагидрофуран-2,5-дикарбоную- (VII) и α,α-диметил-β-кетобутановую (VIII) к-ты; **VII** охарактеризована в виде 2,4-динитрофенилгидразона после ее декарбоксилирования, и в виде 2,4-динитрофенилгидразид а изобутиламасляной к-ты, образующейся при хроматографировании **VII** на силикагеле; **VIII** частичным декарбоксилированием и гидрированием над  $Pt$  (из  $PtO_2$ ) превращена в лактидоислоту  $C_2H_5-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2(OH)-CO-O-C(CH_3)_2(COOH)-CH_2-C(CH_3)_2-C_2H_5$ , т. пл. 132—133° (из петр. эф.). При озонировании **IV** поглощается 6 молей  $O_3$  и образуется дигидрат озонид, т. пл. 44—46°, гидролизующийся в триальдегид пентамера, т. пл. 78—80°; при гидратации **IV** присоединяет  $2H_2O$ ; продукт гидратации при озонировании поглощает только 3 моля  $O_3$ . **V** образует озонид, т. пл. 52—54°. К охлажд. до 0° смеси 100 г **II**, 0,3 л воды, 0,2 л эфира, 260 мл  $CH_3COOH$  и 60 г  $Mg$  приливают в течение 6 час. при 1—6° 260 мл  $CH_3COOH$ , через 2 часа продукт извлекают эфиром, перегоняют и получают **I**, выход 35%, т. кип. 72°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4620,  $d_4^{20}$  0,876. К 20 г **I** в 20 мл  $CHCl_3$  добавляют 0,2 г  $SnCl_4$ , оставляют на 20 мин. при —5° и получают **III**, выход 80%, т. кип. 140°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,4908,  $d_4^{20}$  0,935. К 20 г **I** приливают по каплям при —5° р-р 1,2 г  $SnCl_4$  в 5 мл  $CHCl_3$ , наполняют сосуд инертным газом, нагревают 48 час. при 50°, нейтрализуют смесь  $1n$ . р-ром  $NaOH$ , по фенолфталеину, извлекают полимеры эфиром, отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают спиртом (40 мл на 20 г в-ва), продукт растворяют в 50-кратном кол-ве горячего спирта, охлаждают, добавляют воду, отделяют осадок, отгоняют часть р-рителя, вновь отделяют осадок и т. д.; полученные фракции растворяют в эфире, осаждают 6-кратным кол-вом  $C_6H_6$ , хроматографируют на  $Al_2O_3$  и вымывают петр. эфиром фракцию, т. пл. 56—58°, бензолом —

IV, т. пл. 63—65°,  $d_4^{19}$  0,985, и эфиром — V, т. пл. 65—67°,  $d_4^{19}$  0,995. См. РЖХим, 1956, 19248. Д. В.

71708. Гетероциклические соединения. 35. Конденсация тетрагидро- $\gamma$ -пиранов и тетрагидро- $\gamma$ -тиопиранов с магнием и литийорганическими соединениями. Назаров И. Н., Головин Е. Т., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 477—483

В целях получения фармакологически активных в-в, р-ций Mg-или Li-органич. соединений с *транс*-2,5-диметил-(I) или 2,2-диметил-(II) тетрагидро- $\gamma$ -тиопиранами, или 2,2-диметилтетрагидро- $\gamma$ -пираном (III), синтезированы, 2,5-диметил-4-фенил-(IV), 2,2,4-триметил (V) и 2,2-диметил-4-фенил-(VI) тетрагидротииопираны-4 и 2,2,4-триметил-(VII) и 2,2-диметил-4-фенил-(VIII)-тетрагидропираны-4. IV окислен  $\text{KMnO}_4$  в ацетоне в присутствии 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в сульфоксид (IX) и диастереоизомерные сульфоны *транс*-ряда (Xa и б); VI в аналогичных условиях превращен в соответствующий сульфен, т. пл. 180—181° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Все полученные в-ва нерастворимы в воде и потому неинтересны в фармакологич. отношении. К охлаждаемому р-ру  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 1,5 г Mg, 9,5 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  и 20 мл эфира) приливают по каплям 7 г I в 25 мл эфира, перемешивают 1 час. при 20° и 15—20 час. при кипении, разлагают разб. HCl, извлекают эфиром или перегоняют в вакууме и получают IV, выход 37—41%, т. кип. 123—124°/2 мм. К  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  (из 1 г Li, 12 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  и 75 мл эфира) приливают по каплям при —10° 7 г I в 25 мл эфира, оставляют на ~12 час., кипятят 3 часа, гидролизуют 50 мл воды и из эфирного слоя выделяют IV, выход 65%. Охлажд. р-р 2 г IV в 40 мл ацетона и 6,5 мл 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окисляют 2 г  $\text{KMnO}_4$ , извлекают эфиром, кипятят с  $\text{C}_6\text{H}_6$  и из остатка получают IX, выход 0,5 г, т. пл. 231—232° (из сп.); при применении 3 г  $\text{KMnO}_4$  из бензольного р-ра получают смесь X, которую разделяют кристаллизацией на Xa, выход 1,1 г, т. пл. 163—164°, и Xб, выход 0,6 г, т. пл. 170—170,5° (из бзл.-бзн.); из маточных р-ров получают 2 смеси Xa и б. Из  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (из 1 г Mg, 6 г  $\text{CH}_3\text{I}$  и 10 мл эфира) и 4,5 г II в 7 мл эфира (кипение 2 часа) получают V, выход 60%, т. пл. 82—83° (из петр.эф.). Аналогично из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 2,3 г Mg и 15 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  в 35 мл эфира) и 11,5 г III в 15 мл эфира (перемешивание 1 час при 20° и кипение 2 часа) получают VI, выход 68%, т. кип. 119—120°/2 мм, т. пл. 69—70° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); из  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (из 1,5 г Mg, 9 г  $\text{CH}_3\text{I}$  и 15 мл эфира) и 6,4 г III в 10 мл эфира (перемешивание 1 час и кипение 1 час) — VII, выход 64%, т. кип. 56—58°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4569; из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 1,5 г Mg) и 6,4 г III в 10 мл эфира (перемешивание 2 часа при 20°) — VIII, выход 76%, т. пл. 122,5—123°. Сообщение 34 см. РЖХим, 1956, 58068. Д. В.

71709. Исследование производного пирана, образующегося при конденсации хлорангидрида малоновой кислоты. Шульте, Эрзин (Beitrag zur Kenntnis eines durch Kondensation von Malonylchlorid entstehenden Pyronderivates. Schulte Henda, Yersin A t n o), Chem. Ber., 1956, 89, № 3, 714—719 (нем.).

При нагревании тиомочевин (I) с хлорангидридом малоновой к-ты (II) получено в-во, соответствующее по составу хлоросилипиронкарбонной к-те (III). III образуется также при р-ции N, N'-дифенилтиомочевин с II (см. РЖХим, 1955, 23756), выделено при перегонке II, и является, вероятно, продуктом самоконденсации и последующей циклизации 2 молей II. III образует с  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  или  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$  в присутствии пиридина окрашивающие синие р-ры, из которых выделяется красное кристаллич. в-во; растворяется в воде с выделением  $\text{CO}_2$  и HCl и образованием ацетондихлорангидрида к-ты (IV), идентифицированной путем превращения в пентабромацетон; при кипячении же 0,15 г III в 10 мл спирта и последующем взаимодействии продукта с  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  образуются Cu-производное диэтилового эфира IV, выход 0,9 г, т. пл. 142—143°; при р-ции III в эфирном р-ре с анилином получается

анилиновая соль III, выход 75%, т. пл. 92—94°; в отсутствие р-рителя при 65° образуется дианилид IV, выход 74%, т. пл. 154—155° (из сп.), превращенный в (2-оксифенил-4-уксусную к-ту, т. пл. 205—206°; аналогично с  $\alpha$ -нафтил-амином при 70—90° (т-ра бани) получается бис- $\alpha$ -нафтил-амид IV, выход 28%, т. пл. 193—194° (из сп.). 3 г I и 13 г II нагревают 2—3 часа при 55—60°, добавляя немного ледяной воды из продукта р-ции извлекают  $\text{CS}_2$  III, выход 24—28%, т. пл. 134—135° (из  $\text{CS}_2$ ). Д. В.

71710. Поиски физиологически активных соединений. Часть II. Синтез 7-амино- и 7-галоидо-4-метилкумаринов. Субба-Рао, Сундарамурти (Search for physiologically active compounds. Part II. Synthesis of 7-amino and 7-halo-5-methyl coumarins. Subba Rao N. V., Sundaramurthy V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, A 43, № 3, 149—151 (англ.)

Конденсацией м-ацетиламинофенола (I) с  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (II) в присутствии  $\text{POCl}_3$  и последующим гидролизом 7-ацетиламино-4-метилкумарина (III) синтезирован 7-амино-4-метилкумарин (IV). Диазотированием и р-цией Зандмайера из IV получены 7-хлор-(V), 7-бром-(VI) и 7-нод-4-метилкумарин (VII). Показано, что V, VI и VII более токсичны для рыб, чем 7-метокси-4-метилкумарин, и значительно менее токсичны, чем соответствующие 3-фенилпроизводные. Нагреванием 1 час при 100° 10 г I, 10 мл II и 2,5 мл  $\text{POCl}_3$  получают III, выход 4 г, т. пл. 270° (из сп.). Кипячением 2 часа 4 г III с 50 мл спирт. HCl (2 : 1) выделяют 2,8 г IV, т. пл. 226° (из сп.). Диазотируют 0,2 г IV в 20 мл 4 н. HCl действием 0,1 г  $\text{NaNO}_2$  в 5 мл воды при 0—5°; р-р диазония через 1 час прибавляют к р-ру 1 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$  в 5 мл конц. HCl и получают 0,1 г V, т. пл. 144° (из водн. сп.). Аналогично получают VI, выход 0,08 г, т. пл. 135° (из водн. сп.), и VII, выход 0,1 г, т. пл. 157° (из водн. сп.). Часть I см. РЖХим, 1956, 43153. Т. К.

71711. Перегруппировка 4-метил-7-кумаринилбензолсульфоната по Фрису. Алейкутти, Бальял (The Fries rearrangement of 4-methyl-7-coumarinyl benzenesulphonate. Aleykutty A. A., Miss, Baliah V.), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 12, 773—776 (англ.)

В процессе изучения перегруппировки Фриса в ряду арилсульфонатов установлено, что 4-метил-7-кумаринилбензолсульфонат (I) в присутствии безводн.  $\text{AlCl}_3$  не изомеризуется при т-ре ниже 80°; при 120—130° I в отсутствие р-рителя дает смесь 7-окси-4-метил-8-фенилсульфонилкумарина (II) с 8-хлор-7-окси-4-метилкумарином (III), а в р-ре  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  — смесь II с 7-окси-4-метил-6-фенилсульфонилкумарином (IV). II при шел. расщеплении дает 2,6-диоксидифенилсульфон (V), строение которого доказано встречным синтезом из 2,6-диметоксинодбензола и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$ . Строение IV доказано синтезом его из 2,4-диоксидифенилсульфона (VI) и  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (VII). Нагревают 45 мин. смесь 6,4 г I и 10,6 г безводн.  $\text{AlCl}_3$  при 120—130°, охлаждают, обрабатывают разб. HCl осадок, экстрагируют насыщ. р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , подкислением получают смесь III и II, которую экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$ . В остатке III, выход 2,5 г, т. пл. 270° (из сп.); ацетат, т. пл. 188—189°; из бензольного р-ра получают II, выход 0,5 г, т. пл. 220—221° (из бзл.). К р-ру 12,6 г I в 60 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  добавляют 16 г безводн.  $\text{AlCl}_3$ , нагревают 1,5 часа при 150—160°, охлаждают до ~0°, выливают в разб. HCl, отгоняют  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , остаток переосаждают из 5%-ного р-ра NaOH и насыщ. р-ра  $\text{NaHCO}_3$  и экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$ . В остатке IV, выход 2,4 г, т. пл. 284—286° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), в экстракте — II, выход 1,55 г. Кипятят 7 час. 1,5 г II в 240 мл 20%-ной NaOH, охлаждают и при подкислении HCl (к-той) получают V, выход 1,05 г, т. пл. 117—118° (из сп.). К р-ру  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  (из 2,9 г Na в 30 мл абс. сп.) добавляют 13,8 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ ,



отгоняют спирт, к остатку добавляют 33,1 г 2,4-диметоксидобензола и 2 г Си, нагревают 2,5 часа при 220—230°, охлаждают, добавляют 50 мл разб.  $H_2SO_4$  (1 : 1) и 10 г Zn, перегоняют с водяным паром, остаток экстрагируют эфиром и получают 2,4-диметоксидифенилсульфид (VIII), выход 29 г, т. пл. 63—64,5°. К р-ру VIII в лед.  $CH_3COOH$  добавляют избыток 5%-ного р-ра  $KMnO_4$ , через 30 мин. р-р обесцвечивают  $SO_2$  и получают 2,4-диметоксидифенилсульфон (IX), выход колич., т. пл. 120—121° (из сп.). Нагревают 3 часа при 200° 3,3 г IX с р-ром HJ (d 1,7, 20 мл) и получают VI, выход 2,15 г, т. пл. 128—129° (из сп.). При конденсации VI с VII (по Пехману) получают IV. Аналогично получают 2,6-диметоксидифенилсульфид, выход 65%, т. пл. 92—94° (из сп.); 2,6-диметоксидифенилсульфон, выход 54%, т. пл. 126—127° (из лигн.), и V, выход 89%. Р. Ж.

**71712. Кумароны и тиогликолевая кислота. Хольмберг** (Cumarone und Thioglykolsäure. Holmberg B. G. r.), Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 278—282 (нем.).

При нагревании кумарона (I) с тиогликолевой к-той (II) и разб. HCl образуется аморфное, высокомолекулярное в-во и незначительное кол-во (3-(2-оксифенил)-этилен)-бис-тиогликолевой к-ты (III), которая получается с лучшим выходом при проведении р-ции без нагревания. III десульфурится  $HgCl_2$ ,  $CaSO_4$  и  $J_2$ , хотя выделить при этом ожидаемый 2-оксифенилацетальдегид (IV) не удается; при нагревании III с  $CH_3CBrCOOH$  в р-ре, нейтрализованном 1 н. р-ром NaOH, она распадается на диметилтетракарбоную к-ту, т. пл. 154—155° (разл.), и в-во, т. пл. 70—80°, возможно, являющееся дегидратированным димером IV, а при нагревании в вакууме — на I и II. 3-оксикумарон (V) реагирует с II как при нагревании, так и при 20° с образованием S-(3-кумаронил)-тиогликолевой к-ты (VI), окисляющейся  $K_2S_2O_8$  в (3-кумаронилсульфоксид)-уксусную к-ту (VII), из которой при р-ции с р-ром  $Na_2CO_3$  образуется 3-кумаронилдисульфид, т. пл. 105—107° (из сп.), а с р-ром  $HgCl_2$  в смеси равных объемов 1 н. HCl и спирта — ртуть-3-кумаронилмеркаптит (VIII), т. пл. ~250° (размягчается при 170°), разлагающийся при действии KJ и HCl с образованием 3-кумаронилмеркаптана (IX). При окислении VI в ацетоне  $H_2O_2$  образуется соответствующий сульфен, т. пл. 144—146° (из сп.), а при бромировании в  $C_6H_6$  — бромкумаронил-тиогликолевая к-та (X). Смесь 12 г I, 50 г II и 5 мл 2 н. HCl нагревают 4 часа при 100°, или 12 г I, 20 г II и 2 мл 5 н. HCl оставляют на 2 месяца при 20° и получают III, выход (во втором случае) 17 г, т. пл. 133—134° (из воды). 6,7 г V, 10 г II и 1 мл 2 н. HCl оставляют на 5 дней при 20°, или нагревают 4 часа при 100°, разбавляют 100 мл воды и выделяют VI, выход 9,3 г, т. пл. 84—86° (из  $CCl_4$ -петр. эф.). К р-ру 10,5 г VI и 21 г  $Na_2CO_3$  в 100 мл воды добавляют 14 г  $K_2S_2O_8$ , на следующий день приливают 50 мл 5 н. HCl и получают VII, выход 6,7 г, т. пл. 131—132° (из сп.). 3,9 г VIII, 10 г KJ, 25 мл воды, 10 мл 2 н. HCl и 25 мл петр. эфира встряхивают 2 часа и из органич. слоя получают IX, выход 1,2 г. К р-ру 2,1 г VI в 20 мл  $C_6H_6$  приливают 1,6 г  $Br_2$  в 10 мл  $C_6H_6$  и выделяют X, выход 1,7 г, т. пл. 93—94,5° (из бэл.-петр. эф.). Д. В.

**71713. Синтез DL-сесамина и DL-азаринина. Фрейденберг, Фишер** (Die Synthese des DL-Sesamins und DL-Asarinins. Freudenberg Karl, Fischer Erich.), Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1230—1233 (нем.).

Восстановлением некристаллизующейся формы диэтилового эфира дипиперонилантарной к-ты (I) (Bruchhausen, Gerhard, Ber., 1939, 72, 831) действием  $LiAlH_4$  получена смесь изомеров 1,4-бис-пиперонил-2,3-бис-оксиметилбутандиола-1,4 (IIa—б). Термич. дегидратацией IIб получен DL-сесамин (III), который превращают

в стереоизомерный DL-азаринин (IIIa). Из кристаллизующейся формы I получен тетрол (IIв), но продукт дегидратации IIв выделить не удалось. Строение III и IIIa доказано ИК-спектрами. Прибавляют по каплям р-р 15 г I (некристаллич.) в 75 мл эфира к 3,5 г  $LiAlH_4$  в 200 мл эфира, кипятят 4 часа, по охлаждении разбавляют влажным эфиром, добавляют твердую  $CO_2$ , осадок кипятят в тетрагидрофуране, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме (т-ра ~20°), остаток растворяют в ацетоне, добавляют эфир, через ~200 час. фильтруют, растворяют в спирте и добавлением воды получают IIа, выход 100 мг, т. пл. 187° (из водн. сп.), и IIб, выход 25%, т. пл. 157°; тетраацетат, т. пл. 161—162° (из сп.). Нагревают 2 часа 0,325 г IIб при 230—240°, затем перегоняют в вакууме (1,5 часа, 235—240°/0,05 мм), дистиллят растворяют в ацетоне и добавлением спирта получают III, выход 35%, т. пл. 126° (из сп.). Кипятят 12 час. 1 г III в 40 мл 5%-ной спирт. HCl и по охлаждению получают IIIа, выход 0,45 г, т. пл. 134—135° (из сп.). Восстановлением 5 г I (кристаллич.) действием  $LiAlH_4$  получают IIв, выход 22%, т. пл. 181—182° (из ацетона). Р. Ж.

**71714. Гетероциклические виниловые эфиры. Х. Дьякокси 1,4-диоксаны и алкокси-1,4-диоксены. Парем, Рейф** (Heterocyclic vinyl ethers. X. Dialkoxy 1,4-dioxanes and alkoxy 1,4-dioxenes. Parham William E., Reiff Harry E.), J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, № 23, 6391—6393 (англ.).

Конденсацией 2 молей диэтил- (Ia) или диметил- (Iб) ацеталей оксиацетальдегида в эфире в присутствии  $H_2SO_4$  получены 2,5-диэтокси- (II) и 2,5-диметокси- (III)-1,4-диоксаны в виде смесей пространственных изомеров (а) и (б), которые дезалкоксилированы пропусканьем при 300° над  $AlCl_3$  в 5-этоксид- (IVa) и 5-метоксид- (IVб)-1,4-диоксены, гидрированные в 5-этоксид- (Va) и 5-метоксид- (Vб)-1,4-диоксаны; IVa превращен в азатон глюкосяла (VI); Va и Vб образуют 2,4-динитрофенилгидразон 2-оксидэтоксид-ацетальдегида, т. пл. 137—139° (см. W. E. Parham, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2449). Попытки отщепления также и 2-й алкоксигруппы путем изменения условий дезалкоксилирования и получения 1,4-диоксадиена не имели успеха. Ia и Iб получены нагреванием бензилалкоголята Na с бромометалем (VII) или диметил-ацеталем хлорацетальдегида (VIII) и отщеплением  $C_6H_5CH_2$  в виде толуола от образующихся диэтил- (IXa) или диметил- (IXб) ацеталей бензилоксиацетальдегида действием Na в жидком  $NH_3$  и последующим гидролизом продукта. К р-ру  $C_6H_5CH_2ONa$  (из 1,21 г-атом Na и 1,85 моля  $C_6H_5CH_2OH$ ) приливают 1 моль VII в 150 мл толуола, кипятят 5 час., отделяют осадок, фильтрат разгоняют и получают IXa, выход 82%, т. кип. 99—100°/0,55 мм,  $n_D^{25}$  1,4770. Аналогично из  $C_6H_5CH_2ONa$  и 1,5 моля VIII (кипение 16 час.) получают IXб, выход 75,7%, т. кип. 134,5—135,5°/15 мм,  $n_D^{25}$  1,4873. К 0,68 моля IXa, 0,45 л эфира и 0,9 л жидкого  $NH_3$  постепенно добавляют 26 г Na, приливают абс. спирт для удаления избытка Na, испаряют  $NH_3$ , продукт размешивают с водой, водн. слой насыщают  $CO_2$ , затем  $NaHCO_3$  и извлекают эфиром Ia, выход 81%, т. кип. 69—70,5°/10 мм,  $n_D^{25}$  1,4145; метановое производное, т. пл. 237—238,5°. Аналогично получают Iб, выход 58%, т. кип. 58—60°/12 мм,  $n_D^{25}$  1,4118. Р-р 0,37 моля Ia в 150 мл эфира, содержащего 4 капли 96%-ной  $H_2SO_4$ , кипятят 4 часа, оставляют на ~12 час., размешивают 1 час с 1 г  $CaCO_3$  и 1 г  $K_2CO_3$ , р-р перегоняют и получают II (общий выход 87%), IIа, т. кип. 85—86°/11 мм,  $n_D^{25}$  1,4262, и IIб, т. кип. 86°/11 мм, т. пл. 58,5—59° (из петр. эф.),  $n_D^{25}$  1,4268. Аналогично получают III,



выход 61,2%, IIIa, т. кип. 64—66°/12 мм,  $n_D^{25}$  1,4269, и IIIb, т. пл. 71,5—73° (из петр. эф.). Стекланную трубку, наполненную  $Al_2O_3$ , нагревают 16 час. при 375°, охлаждают до 300°, пропускают смесь паров спирта и  $N_2$  со скоростью 0,5 л/мин, затем смесь паров II или III и  $N_2$ , продукт перегоняют и получают IVa, выход 41%, т. кип. 61°/27 мм  $n_D^{25}$  1,4341; или IVb, выход 68,5%, т. кип. 30—40°/11 мм,  $n_D^{25}$  1,4359. 5 г IVa или IVb в 100 мл абс. спирта, содержащего 0,1 г  $K_2CO_3$ , гидрируют при 2 ат над 0,4 г 10%-ного Pd/C и получают Va, выход 3,5 г, т. кип. 53—53,5°/11 мм,  $n_D^{25}$  1,4248; или Vb, т. кип. 38—39°/11 мм,  $n_D^{25}$  1,4238. Смесь 1 г IVa и 20 мл 5%-ной HCl нагревают 1 час при 100°, приливают к р-ру 2 г фенилгидразина в 70 мл 5%-ной  $CH_3COOH$ , нагревают 48 час. при 100 и получают VI, выход 66%, т. пл. 166,5—168,5° (из водн. сп.). Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 16029. Д. В.

71715. Гетероциклические виниловые эфиры. XI. Электрофильные замещения и перегруппировки 1,4-дифенилдиеновых кольцевых систем. Парем, Николсон, Трайнелис (Heterocyclic vinyl ethers. XI. Electrophilic substitution and rearrangements of the 1,4-dithiadiene ring system. Parham William E., Nicholson Isadore, Traynelis Vincent J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 850—854 (англ.)

Исследованы продукты бромирования и нитрования 2,5-дифенил-1,4-дифенилдиена (I) и их превращения в соответствующие производные тиофена. При р-ции I с 1 молем  $Br_2$  образуется 2,5-дифенил-3-бром-1,4-дифенилдиен (II), строение которого доказано окислением  $KMnO_4$  в ацетоне при 20° в  $C_6H_5COOH$ ; II легко бромится дальше в 3,6-дибром-(III) или нитруется в 3-бром-6-нитро (IV)-2,5-дифенил-1,4-дифенилдиен. Строение IV явствует из его образования при бромировании 2,5-дифенил-3-нитро-1,4-дифенилдиена (V), нитрованием которого синтезируют 2,5-дифенил-3,6-динитро-1,4-дифенилдиен (VI), окисляющийся аналогично II только в  $C_6H_5COOH$ . III, в противоположность II и VI, устойчив к окислению  $KMnO_4$  в описанных условиях. При окислении II  $H_2O_2$  в  $CH_3COOH$  образуются 2,4-дифенил-3-бромтиофен (VII) и в-во, которому по аналитич. и спектротграфич. данным приписано строение моносольфона II (IIa); в аналогичных условиях III, IV и VI превращаются соответственно в 3,5-дибром-(VIII), 3-нитро-5-бром-(IX) и 3,5-динитро-(X)-2,4-дифенилтиофены; в последнем случае, кроме IX, выделено в-во (XI), т. пл. 231—232°, изомерное V, образующееся с 43%-ным выходом при кипячении VI в  $C_6H_6$ ; при восстановительном ацелировании XI смесью  $(CH_3CO)_2O$  и  $CH_3COOH$  в присутствии скелетного Ni получен 2,4-дифенил-5-ацетиламинотиофен (XII), синтезированный также в аналогичных условиях из 2,4-дифенил-5-нитротифена (XIII). Строение IX доказано нитрованием VII, синтезированного бромированием 2,4-дифенилтиофена (XIV) в среде  $(CH_3CO)_2O$  в 2,4-дифенил-3,5-дибромтиофен (XV), восстановленный Mg в присутствии  $CH_3MgI$  в VII. Бромированием XIV в среде  $CCl_4$  синтезирован 2,4-дифенил-5-бромтиофен (XVI), нитрованием которого получены IX. 0,0074 моля I в 0,1 л  $(CH_3CO)_2O$  бромируют 0,0075  $Br_2$  в 5 мл  $CH_3COOH$  и получают II, выход 75%, т. пл. 85—86° (из сп.). Аналогично из 0,0074 моля I и 0,015 моля  $Br_2$ , или 2,7 моля II и 3,1 моля  $Br_2$  получают III, выход 50%, т. пл. 165—166° (из этилацетата). К р-ру 2,96 моля II в 25 мл  $(CH_3CO)_2O$  постепенно приливают 0,4 мл нитрующей смеси (см. РЖХим, 1956, 823) и получают IV, выход 65%, т. пл. 143—144° (из этилацетата); или к 0,0032 моля V в 40 мл  $(CH_3CO)_2O$  приливают р-р 0,0075 моля  $Br_2$  в 2 мл  $CH_3COOH$ , нагревают при 50—55° и получают IV, выход 67%. К р-ру 0,0032 моля V в  $(CH_3CO)_2O$  приливают 0,7 мл нитрующей смеси (р-р 0,5 г мочевины

в 31,6 мл  $HNO_3$ , разб. до 50 мл  $CH_3COOH$ ), охлаждают льдом и получают VI, выход 75%, т. пл. 136,5° (разл.; из хлф.-петр. эф.); или 0,0075 моля I нитруют 0,025 молями нитрующей смеси и получают VI, выход 57%. К 0,0064 моля II в 50 мл  $CH_3COOH$  приливают р-р 2,2 г 30%-ной  $H_2O_2$  в 10 мл  $CH_3COOH$ , нагревают 80 мин. при 87°, смешивают с 0,1 л воды, извлекают  $C_6H_6$  и эфиром, хроматографируют на  $Al_2O_3$  и вымывают VII, выход 13,9%, т. пл. 120—121,5° (из сп.), и IIa, выход 47,8%, т. пл. 176,5—178,5° (из этилацетата). К р-ру 0,0012 моля III в 45 мл  $CH_3COOH$  приливают при 65° 0,451 г 30%-ной  $H_2O_2$ , нагревают 70 мин. при 95° и получают VIII, выход 76,7%, т. пл. 75—76° (из петр. эф.); аналогично получают IX, выход 57%, т. пл. 103—103,5° (из  $CH_3OH$ ), неисследованное в-во, т. пл. 223—226° (из бзл.-петр. эф.). X, выход 25%, т. пл. 124,5—125,5° (из петр. эф.), и XI, выход 12%. Смесь 0,00226 моля XIII, 40 мл  $CH_3COOH$ , 20 мл  $(CH_3CO)_2O$ , скелетного Ni гидрируют 15 мин. при 20° и 2,8 ат и получают XII, выход 44%, т. пл. 162—163° (из сп.). К 0,005 моля XIV в 40 мл  $(CH_3CO)_2O$  приливают по каплям 0,012 моля  $Br_2$  в 5 мл  $CH_3COOH$ , размешивают 2 часа, фильтруют, приливают 0,1 л воды, размешивают 2 часа и извлекают эфиром XV, выход 89%, т. пл. 75—76,5° (из петр. эф.). К р-ру 0,00121 моля XV в 10 мл эфира добавляют 0,0315 г Mg-стружки, нагревают до кипения, приливают эфирный р-р  $CH_3MgI$  (из 0,006 моля  $CH_3I$ ), кипятят 1 час, приливают 20 мл насыщ. р-ра  $NH_4Cl$  и получают VII, выход 41%. К р-ру 0,000759 моля VII в 20 мл  $(CH_3CO)_2O$  приливают при 0—5° р-р 0,107 г  $HNO_3$  в 10 мл  $(CH_3CO)_2O$ , размешивают 2 часа при 5°, смешивают с 50 мл воды и извлекают эфиром IX, выход 7%. К р-ру 1,52 г XIV в 0,1 л  $CCl_4$  приливают 1 г  $Br_2$  в 10 мл  $CCl_4$ , перегоняют и получают XVI, выход 81%, т. пл. 55—56,5° (из сп.). Д. В.

71716. Диоксоланоны. II. Восстановление алюмогидридом лития ацетондикетенового аддукта. Гейлорд, Кей (Dioxolanones. II. Lithium, aluminum hydride reduction of the diketene-acetone adduct. Gaylor Norman G., Kay Daniel J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6641—6642 (англ.)

При восстановлении 0,35 моля diketeneацетенового аддукта (I) в 50 мл эфира 0,39 моля  $LiAlH_4$  в 0,5 л эфира (кипчение 1,5 часа) получены изопропиловый спирт (II), выход 48%, идентифицированный в виде фенилуретана, и в-во, выход 11 г, т. кип. 42—48°/30 мм,  $n_D^{25}$  1,419, идентифицированное по ИК-спектру, анализу, физ. и хим. свойствам как 3-изопропоксибутен-3-ол-1 (III), образующее 2,4-динитрофенилгидразон и  $\alpha$ -нафтилуретан, соответствующее 3-кетобутанолу-1 (IV). Предполагается, что II и IV, получающиеся при гидрировании I, образуют кеталь, превращающийся в условиях р-ции в III, который в качестве винилалкилового эфира с реагентами на карбонил реагирует как IV (см. Шостаковский М. Ф., Уварова Н. И., Ж. анал. хим., 1951, 6, 348). Результаты работы подтверждают предложенное для I строение 2,2,4-триметил-6-кетол-1,3-диоксена-4. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 43159. Д. В.

71717. 5-хлор-2-тиенил- $\beta$ -диалкиламиноэтилакетоны и родственные соединения. Бриттон, Ноблс (5-Chloro-2-thienyl- $\beta$ -dialkylaminoethyl ketones and related compounds. Britton Samuel B., Nobles W. Lewis), J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. Ed., 1955, 44, № 12, 717—718 (англ.)

С целью выяснения возможности повышения местно-анестезирующих, спазмолитич. и антибактериальных свойств тиофенпроизводных  $\beta$ -аминокетонных синтезированы по р-ции Маннинга исходя из 5-хлор-2-ацетилтиофена (I) и 4-(5-хлортиенил-2)-бутен-3-она-2 (II) хлоргидраты аминокетонных с общими ф-лами  $SCCl=CHCH=C-$

—  $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$  (III) и  $\text{SCCl} = \text{CHCH} = \text{C} - \text{CH} =$   
 $= \text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$  (IV) (перечисляются  $\text{NR}_2$ , выход в % и т. пл. в °C для III; выход в % и т. пл. для IV): диметиламино, 66, 170—172, 56, 138—139; диэтиламино, 53, 114—115, 27, 128—130; 1-пиперидил, 68, 192—193, 41, 184—185; 1-(2-метилпиперидил), 42, 202—203, 32, 205, 206; 4-морфолинил, 65, 178—180, —, —; диизопропиламино, —, —, 29, 156—157. Исходные I и II получены методами, описанными ранее (см. РЖХим, 1956, 3880). Формилированием 2-хлортиофена диметилформамидом в присутствии  $\text{POCl}_3$  (3—4 часа нагревания) получают 5-хлортиофенальдегид-2, который конденсацией Клайзена—Шмидта с ацетоном дает II. Для получения III и IV использован общий метод, приведенный ранее (см. ссылку). III, где  $\text{R} = \text{CH}_3$  активен *in vitro* против следующих видов бактерий при конц-ии в  $\mu\text{г}/\text{мл}$ , необходимой для полного подавления роста бактерий: *Mycobacterium tuberculosis* H 37, Rv, 20; *K. pneumoniae*, >20; *Streptococcus pyogenes*, >20; *Staph. aureus*, >20; *Pseud. aeruginosa*, >20. Аналогичные результаты получены для III, где  $\text{NR}_2 =$  4-морфолинил. Т. К.

#### 71718. Синтез с помощью нитрила акриловой кислоты.

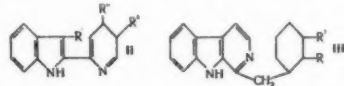
XXIII. Получение N-(γ-алкоксипропил)-пирролидинов и пиперидинов. Яшунский В. Г., Терентьев А. П., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 12, 2299—2303. Конденсацией 1,4-дибромбутана (I) и 1,5-дибромпентана (II) с γ-алкоксипропиламинами (получение см. РЖХим, 1955, 14445) синтезированы соответственно N-(γ-алкоксипропил)-пирролидины  $\text{RO}(\text{CH}_2)_3\text{NC}_4\text{H}_8$  (III) и N-(γ-алкоксипропил)-пиперидины  $\text{RO}(\text{CH}_2)_5\text{NC}_5\text{H}_{10}$  (IV) и взаимодействием ββ-дибромдиэтилового эфира (V) с γ-этоксипропиламино (VI) — N-(γ-этоксипропил)-морфолин (VII). К смеси 13,24 г влажного  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 10,36 г I и 15 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  приливают за 1 час при нагревании р-р 4,95 г VI в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , нагревают 16 час. на водяной бане, подкисляют и перегоняют с паром. Остаток упаривают досуха, разлагают твердым КОН, основание экстрагируют эфиром и после перегонки в токе  $\text{N}_2$  получают III ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ), выход 44,4%, т. кип. 64—65°/5 мм, 74—75°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4440,  $d_4^{20}$  0,8856. Аналогично получены следующие III (указано значение R, выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$  и  $d_4^{20}$ ): *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$  (кипение, 24 часа), 46,2, 79—80/10, 1,4476, 0,8863; *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , 45,5, 92,5/9, 1,4445, 0,8749; *н*- $\text{C}_4\text{H}_9$  (IIIa) (кипение, 7 час.), 31, 98—100/9, 1,4448, 0,8729. При кипячении (17 час.) смеси I и γ-бутоксипропиламина (VIII) (мол. соотношение 1 : 3) в  $\text{C}_6\text{H}_6$  в отсутствие  $\text{K}_2\text{CO}_3$  IIIa получают с выходом 36,6%. К кипящему р-ру 8,42 г I в 25 мл диоксана и 10 мл абс. эфира приливают р-р 5,72 г γ-изоамилокси-пропиламина в 20 мл абс. эфира и смесь нагревают на водяной бане 23 часа. После обычной обработки получают III ( $\text{R} = \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$ ), выход 28,7%, т. кип. 113—115°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4462,  $d_4^{20}$  0,8709. Аналогично из II и VI синтезируют IV ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ). После нагревания реакционной смеси (20 час.) ее насыщают конц. р-ром NaOH, перегоняют с паром, подкисленный дистиллат вновь перегоняют с паром и выделяют основание как выше, выход 59%, т. кип. 82—83°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,4490,  $d_4^{20}$  0,8884. Таким же образом из II и VIII получают IV ( $\text{R} = \text{н-C}_5\text{H}_9$ ), выход 53,4%, т. кип. 120—121,5°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4508,  $d_4^{20}$  0,8796; хлораурат, т. пл. 50,5°. Из V и VI получают VII, выход 44,8%, т. кип. 92—94°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4498,  $d_4^{20}$  0,9534. Сообщение XXII см. РЖХим, 1956, 46959.

В. Я.

#### 71719. Синтез двух α-(пиридил-2)-β-алкилиндолов и некоторых производных β-карболина. Гао Е-шэнь (Synthesis of two α-(2-pyridyl)-β-alkylindoles and some

β-carboline derivatives. Kao J e e S h e n g), *中國科學*, Чжунго кэсюэ, *Acta sci. sinica*, 1955, 4, № 4, 527—535 (англ.); *化學學報*, Хуасюэ сюэбао, *Acta chim. sinica*, 1955, 21, № 2, 159—167 (кит.; рез. англ.)

В целях выяснения хим. природы алстрина (I), которому приписано (см. Karrer, Enslin, *Helv. chim. Acta*, 1949, 32, 1390; 1950, 33, 100) строение α-(2-(4,5-диэтилпиридил))-β-этилиндола (II, где  $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ ), циклизацией фенолгидразонов соответствующих пиридил-(2)-алкилкетонов синтезированы II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = -\text{R}'' = \text{H}$ ) (IIa) и II ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ ) (IIб). УФ-спектр



IIa и цветные р-ции метосульфатов IIa и IIб с разб. р-ром NaOH совпадают со спектром и аналогичными р-циями I. Для проверки другой точки зрения, согласно которой молекула алстрина имеет β-карболиновый скелет (см. Raymond-Hammet, Gabriol, *C. r. Acad. sci.*, 1948, II, 344), синтезированы также (методом Бишлера-Напиральского) 2-замещ. производные β-карболина (III); из них не оказалось идентичным с I. Р-р 3,7 г пиридил-(2)-этилкетона (IV) в 10 мл эфира смешивают с р-ром 2,5 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$  в 5 мл эфира, оставляют на 12 час., нагревают несколько минут на водяной бане и упаривают до выпадения кристаллов; получают фенолгидразон IV (V), выход 3,7 г, т. пл. 140—142° (из сп.). Р-р 3 г V в 100 мл абс. спирта охлаждают льдом, насыщают сухим HCl (газ), оставляют на 2 часа при ~20°, кипятят 1 час на водяной бане, упаривают в вакууме до ~50 мл, фильтруют; объединенный (из маточного р-ра) осадок растворяют в 100 мл горячей воды, подщелачивают р-ром NaOH, экстрагируют эфиром и упаривают до 10 мл, получают 0,5 г IIa, т. пл. 104—105°; упариванием маточного р-ра досуха получают еще 1,4 г IIa; хлоргидрат, т. пл. 259—260°; пикрат, т. пл. 206—207° (из сп.); подметилат, т. пл. 205—206° (последовательно из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и из сп.). Аналогично получают IIб, т. пл. 75—76° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 219—220°; пикрат, т. пл. 205° (из сп.); подметилат, т. пл. 206—207° (из сп.). В 20 мл абс. эфира суспендируют 1 г триптамина (VI) и 2,1 г безвод.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , кипятят 0,5 часа, прибавляют за 1 час р-р 0,92 г циклогексилацилхлорида в 100 мл абс. эфира, кипятят 8 час., фильтруют, упаривают эфирный р-р; получают 3-(β-(циклогексилациламино)-этил)-индол (VII), выход 1,2 г, т. пл. 82—83° (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Смесь 0,5 г VI и 0,5 г метилциклогексилуксусной к-ты нагревают 0,5 часа при 180—190°, плав охлаждают, измельчают, многократно извлекают эфиром; получают 3-(β-(4'-метилгексилациламино)-этил)-индол, выход 0,7 г, т. пл. 80° (из бzl.). Аналогично получают 3-(β-(2'-метилциклогексилациламино)-этил)-индол, т. пл. 110—111° (из бzl.). К горячему р-ру 0,9 г VII в 40 мл толуола прибавляют 7 г  $\text{P}_2\text{O}_5$  (за 45 мин.), толуольный слой обрабатывают новой порцией  $\text{P}_2\text{O}_5$ , толуол декантируют, объединенный твердый остаток обрабатывают ледяной водой, прибавляют 5 мл конц. HCl и нагревают на водяной бане до разделения на прозрачный водн. р-р и смолистый осадок; последний обрабатывают еще раз разб. HCl, объединенный кислый р-р обрабатывают эфиром, подщелачивают КОН, дважды экстрагируют эфиром; получают 2-циклогексилметил-4,5-дигидро-β-карболин (VIII), выход 50 мг, т. пл. 172—174°; подметилат, т. пл. 238—240°. Аналогично получают 2-(4'-метилциклогексил)-метил-4,5-дигидро-β-карболин, т. пл. 157—159° (из петр. эф.), и 2-((2'-метилциклогексил)-метил)-4,5-дигидро-β-карболин, т. пл. 190—192° (из



эф.). Смесь 140 мг VIII и 70 мг металлич. Se нагревают 10 мин. при 300°, плав. охлаждаются, измельчают и повторно извлекают сухим эфиром; получают III ( $R = R' = H$ ), т. пл. 200° (из  $CH_3OH$ ); пикрат, т. пл. 250—251° (из сп.). Аналогично получены: III ( $R = H$ ,  $R' = CH_3$ ), т. пл. 204—205° (из  $CH_3OH$ ); пикрат, т. пл. 235—236°; III ( $R = CH_3$ ,  $R' = H$ ), т. пл. 215° (из сп.); пикрат, т. пл. 233—234°.

**А. Т. 71720. Аминотетрагидроолефинов. IV. Образование 1-алкил-4-арил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов. Шмидл, Мансфилд** (The aminomethylation of olefins. IV. The formation of 1-alkyl-4-aryl-1,2,3,6-tetrahydropyridines. Schmidle Claude J., Mansfield Richard C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 425—428 (англ.)

Взаимодействием  $\alpha$ -метил-(Ia) или  $n$ - $\alpha$ -диметил-(б) стиролов (I) с формальдегидом и первичными аминами синтезированы 3-алкил-6-метил-6-арилтетрагидро-1,3-оксазины (II), которые, после однократной перегонки, перегруппированы нагреванием с избытком конц. HCl или 66%-ного р-ра  $H_2SO_4$  в 1-алкил-4-арил-1,2,3,6-тетрагидропиридины (III); некоторые III получены также и без выделения II. В более мягких условиях перегруппировки II превращаются не в III, а в 1-алкил-4-арил-4-оксипиридины (IV), образующиеся также с выходами до 30% вместе с II при аминотетрагидроолефинизации I. Кроме того, IV получены бромированием III и гидролизом промежуточных 4-бромпроизводных. Образование в описанных условиях III или IV может рассматриваться как внутримолекулярное аминотетрагидроолефинизация, сопровождающееся расщеплением тетрагидро-1,3-оксазинового цикла. Некоторые II очищены повторной перегонкой (указаны алкил, арил, выход II в % и т. кип. в °C):  $CH_3$ ,  $C_6H_5$  (IIa), 42, 78—80/0,75 мм,  $n_D^{25} 1,5278$ ;  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ , 36, 96—101/1,1 мм,  $C_6H_5CH_2$ ,  $C_6H_5$ , 57, 160—165/0,6 мм;  $CH_3$ ,  $n$ - $CH_3C_6H_4$ , 49, 97—102/1 мм. К 100 г конц. HCl добавляют при охлаждении 0,38 моля IIa, размешивают 6 час. при 100°, выливают в 0,3 л воды, подщелачивают и извлекают  $C_6H_6$  1-метил-4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридин (IIIa), выход 86%, т. кип. 85—90°/0,8 мм, т. пл. 40—42° (из гептана); хлоргидрат (XG), т. пл. 251—252° (из ацетона); аналогично из 0,26 моля IIa и 150 г 66%-ной  $H_2SO_4$  получают IIIa с выходом 80%. К нагретой смеси 4,15 моля  $NH_2CH_2CH_2Cl$  и 8,38 моля 37%-ного  $CH_2O$  добавляют 4 моля Ia, охлаждают так, чтобы т-ра не поднималась выше 93—100°, нагревают 1 час при 100°, добавляют при 50—70° 3,4 моля конц.  $H_2SO_4$ , нагревают 3 часа при 90—95°, выливают в 2 л воды и извлекают  $C_6H_6$  IIIa, выход 52%. 0,01 моля IIIa гидрируют в спирте над 5%-ным Pd/ $Al_2O_3$  и получают 1-метил-4-фенилпиридин; пикрат, т. пл. 235—237°. Аналогично получают III (указаны алкил, арил, выход в %, т. кип., т. пл. и т. пл. XG в °C):  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ , 71, 102—107/1,2 мм, —, XG, 192—194;  $n$ - $C_6H_{13}$ ,  $C_6H_5$ , 6, 137—142/0,8 мм, —, XG, 196—198;  $CH_3 = CH-CH_2$ ,  $C_6H_5$ , 23, 110—115/1,2 мм, —, XG, 190—192;  $C_6H_5CH_2$ ,  $C_6H_5$ , 66, 169—174/1,5 мм, —, метоксипропил,  $C_6H_5$ , 19, 142—143/1,3 мм, —, XG, 161—163; норборнилметил,  $C_6H_5$ , 44, 170—173/1,2 мм, —, XG, 222—224;  $C_6H_5N(CH_3)_2$ ,  $C_6H_5$ , 17, 130—135/1,2 мм, —, XG, 257—259;  $CH_3$ ,  $n$ - $CH_3C_6H_4$ , 84, 105—110/1,2 мм, 76—78, XG, 202—203;  $C_6H_5$ ,  $n$ - $CH_3C_6H_4$ , 17, 116—119/1,3 мм, 41—43, XG, 183—184;  $n$ - $C_8H_{17}$ ,  $n$ - $CH_3C_6H_4$ , 19, 128—133/0,8 мм, —, —,  $CH_3 = CHCH_2$ ,  $n$ - $CH_3C_6H_4$ , 28, 115—125/0,7 мм, 40—43, —,  $C_6H_5CH_2$ ,  $n$ - $CH_3C_6H_4$ , 42, 168—173/0,7 мм, —, —. Смесь 0,5 моля IIa и 0,51 моля конц. HCl размешивают 5 час. при 100° и получают (см. IIIa) 1-метил-4-фенил-4-оксипиридин (IVa), выход 14,6%, т. пл. 115—116° (из толуола-гептана), и 72 г неисследованного в-ва, т. кип. 84—114°/1,2 мм; аналогично получают 1-аллил- (выход 10%, т. пл. 85—87° (из гептана)) и 1-бензил- (выход 28%, т. пл. 106—108° (из гептана)) 4-фенил-4-оксипиридины. В р-р 0,058 моля

IIIa в 0,7 л лед.  $CH_3COOH$  пропускают (2 часа, 10—20°) сухой HBr, оставляют на 12 час. при 20°, отгоняют  $CH_3COOH$  при т-ре < 45°, остаток растворяют при 20° в 0,2 л воды, нагревают 2 часа при 100°, подщелачивают избытком 50%-ного р-ра NaOH и отделяют IVa, выход 73%. Аналогично получают IV (указаны алкил, арил, выход в %, т. пл. в °C):  $n$ - $C_4H_9$ ,  $C_6H_5$ , 65, 89—90;  $n$ - $C_6H_{13}$ ,  $C_6H_5$ , 74, 98—100;  $n$ - $C_4H_9$ ,  $n$ - $CH_3C_6H_4$ , 56, 83—85;  $C_6H_5CH_2$ ,  $n$ - $CH_3C_6H_4$ , 75, 77—79 (все кристаллизуют из гептана). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 58066.

**Д. В. 71721. Молекулярные соединения лекарственных веществ. II. Молекулярное соединение производных барбитуровой кислоты. Куроянаги, Иида. III. Молекулярные соединения производных пиридинкарбоновой кислоты. Куроянаги, Иида, Нарукawa** (醫薬品の分子化合物に関する研究. 第2報. ビリジンカルボン酸誘導体の分子化合物. 黒柳惣十, 飯田隆. 第3報. ビリジンカルボン酸誘導体の分子化合物. 黒柳惣十, 飯田隆, 成川九子). 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, 73, № 9, 997—1010 (япон.; рез. англ.)

II. Из 18 мол. соединений, образованных 5,5-диэтилбарбитуровой к-той (I), этилгексабиталом (II), метилгексабиталом или изоамилэтилбарбитуровой к-той (III) в качестве одного компонента, и аминопирином (IV),  $n$ - $O_2NC_6H_4OH$  или сукцинимидом в качестве другого компонента, I и резорцином (2 : 1), II и IV (1 : 1) и III и IV (1 : 1) образуют мол. соединения.

III. Исследованы 3- $H_2NOC_6H_4N$  (I) и 4- $H_2N$ - $NOC_6H_4N$  (II) в качестве одного компонента и аминопирином (III),  $n$ - $O_2NC_6H_4OH$  (IV) и сукцинимидом (V), имеющие радикалы: CO, NO<sub>2</sub>, OH и NH, образующие сравнительно легко Н-связи, в качестве другого компонента. IV образует мол. соединения с I и II, в то время как III не связывается с ними. V образует мол. соединения с I и II. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 16109.

Chem. Abstrs, 1954, 48, 2325 K. Kitsuta

**71722. Изучение синтетических курареподобных соединений. II. Синтез производных 2,2'-декаметилена-бис-(1,2,3,4-тетрагидроизохинолина). III. Синтез производных  $\alpha$ -бис-(2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолил-1)-октана. IV. Разделение стереоизомеров  $\alpha$ -бис-(2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолил-1)-октана. V. Синтез производных бис-(2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолил-1)-метилового эфира гидрохинона. VI. Разделение изомеров производных бис-(1-2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолил-1)-метилового эфира гидрохинона. VII. Синтез динометилата 7,7'-этилендиокси-бис-(1,3,4-диметоксибензил-6-метокси-2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина). О и д а** (合成クラール作用物質の研究. 第2報. 2,2'-Decamethylenebis(1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline) 誘導体の合成. 第3報.  $\alpha$ , $\theta$ -Bis(2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolyl-1) octane 誘導体の合成. 第4報.  $\alpha$ , $\theta$ -Bis(2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolyl-1)octane 誘導体の異性体分離. 第5報. Hydroquinone Ether 結合を有する Bis(2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline) 誘導体の合成. 第6報. Hydroquinone Ether 結合を有する Bis(2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline) 誘導体の異性体分離. 第7報. 7,7'-Ethylene-dioxy bis(1-veratryl-6-methoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline) Dimethiodide の合成. 恩田政行). 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 9, 915—933 (япон.; рез. англ.)

II. Для изучения влияния азота в цикле и заместителей в ядре на курареподобное действие получены динометилат декаметилена-бис-[1-(3,4'-диметоксибензил)-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина], т. пл. 146—148°, и динометилат декаметилена-бис-[1-(3,4'-метилendioксифенил)-3-метил-6,7-метилendioкси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина], т. пл. 184—194°. При р-ции между динодеканом и производными тетрагид-

роизохинолина, полученными по описанному методу, вследствие пространственных затруднений, необходимо длительное нагревание. Синтезированные соединения могут представлять собой смесь стереоизомеров, так как в них имеются два или четыре асимметрич. атома С. Сообщения см. РЖХИ, 1956, 57953. С. И.

III. Синтезированы производные  $\alpha$ ,  $\theta$ -бис-(2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолил-1)-октана для изучения влияния заместителей в положении I и в бензольном ядре на курареподобное действие. Взаимодействием себаценовой к-ты и 3,4-замещ.  $\beta$ -фенилэтиламина синтезированы соответствующие диамиды себаценовой к-ты, которые по методу Бишлера-Напиральского превращены в замещ. бис-(3,4-дигидроизохинолил-1)-октаны; каталитич. восстановление их нодметилатов (после предварительной обработки AgCl) приводило к замещ. бис-(2-метилтетрагидроизохинолил-1)-октаном. Последние при действии  $\text{CH}_3\text{I}$  давали динодметилаты. Синтезированы следующие замещ. диамиды себаценовой к-ты: ди-( $\beta$ -3,4-метилendioксифенилэтил)-, выход 91%, т. пл. 180—182°, ди-( $\beta$ -3-метоксифенилэтил)-, 93%, т. пл. 136—138°. Получены следующие замещ. в бензольном ядре  $\alpha$ ,  $\theta$ -бис-(3,4-дигидроизохинолил-1)-октаны; 6,7-диметокси-, выход 87%, т. пл. 114—116°, динодметилат, т. пл. 187—190°, 6,7-метилendioкси-, 90%, т. пл. 114—115°, динодметилат, т. пл. 274—277° (разл.), 6-метокси-, 89%, т. пл. 95—97°, динодметилат, т. пл. 212—214°. Получены следующие замещ. в бензольном ядре  $\alpha$ ,  $\theta$ -бис-(2-метилтетрагидроизохинолил-1)-октаны; 6,7-диметокси-, 84%, динодметилат, т. пл. 235—237°, 6,7-метилendioкси-, 85%, динодметилат, т. пл. 250—252°, 6-метокси-, 87%, динодметилат, т. пл. 210—212°.

IV. Изучалось разделение производных  $\alpha$ ,  $\theta$ -бис-(2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолил-1)-октана (I) на стереоизомеры для исследования влияния стереоизомерии на курареподобное действие. Бис-(6,7-метилendioкси)-I (II) при помощи  $(\text{COOH})_2$  разделен на *dl*- и *мезо*-форму, которые превращены в соответствующие динодметилаты. Динодметилат *dl*-II расщеплен на оптич. антиподы действием *d*-кампфорсульфоната Ag Бис-(6-метокси)-производное I (III) было также разделено на два изомера действием  $(\text{COOH})_2$ ; бис-(6,7-диметокси)-производное I (IV) разделить описанным методом не удалось. Диоксалат *dl*-II, т. разл. 120—121°; динодметилат, т. пл. 250—252°. Дегидрат диоксалата *мезо*-II, т. пл. 96—98°; динодметилат, т. пл. 227—228°. Динодметилат *l*-II, 216—217°,  $[\alpha]_D^{20} - 20^\circ$ ; динодметилат *d*-II, т. пл. 216—217°,  $[\alpha]_D^{20} + 20^\circ$ . Диоксалат III, т. пл. 130—132°, динодметилат III, т. пл. 210—212°, дириенскат III, т. пл. 206—207° (разл.). Диоксалат IV, т. пл. 135—137°, динодметилат IV, т. пл. 235—237°.

V. Получены производные бис-[(2-метил-6,7-диалкокси-3,4-дигидроизохинолил-1)-метилового] эфира гидрохинона (I) и бис-[(2-метил-6,7-диалкокситетрагидроизохинолил-1)-метилового] эфира гидрохинона (II) для выяснения влияния заместителей в положении I и в бензольном ядре на курареподобное действие. Полученные соединения могут представлять собою смесь стереоизомеров, так как содержат два асимметрич. атома С. Гидрохинон-О,О-диацетат- $\beta$ -3,4-диметоксифенилэтиламин, выход 92%, т. пл. 143—145°; гидрохинон-О,О-диацетат- $\beta$ -3,4-метилendioксифенилэтиламин, выход 90%, т. пл. 169—170°; бис-(6,7-диметокси)-I, выход 91%, т. пл. 166—168°, диметосульфат, т. пл. 226—227°; бис-(6,7-метилendioкси)-I, выход 89%, т. пл. 191—193°, диметосульфат, т. пл. 255—257°; бис-(6,7-диметокси)-II, выход 96%, динодметилат, т. пл. 183—197°; бис-(6,7-метилendioкси)-II, выход 95%, динодметилат, т. пл. 225—234°.

VI. Для выяснения влияния стереоизомерии на курареподобное действие изучено разделение на стереоизомеры бис-[(2-метил-6,7-диалкокситетрагидроизохинолил-1)-метилового] эфиров гидрохинона (I). Бис-(6,7-ме-

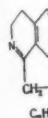
тилендиоокси)-I выделен в виде *dl*- и *мезо*-формы действием  $(\text{COOH})_2$  и переведен в соответствующие динодметилаты. Рацемич. амин и динодметилат расщеплены на оптич. антиподы при помощи *d*-винной к-ты и *d*-кампфорсульфоната Ag. Бис-(6,7-диметокси)-I также разделено на изомеры действием  $(\text{COOH})_2$ . Диоксалат *dl*-бис-(6,7-метилendioкси)-I, т. пл. 174—176°; динодметилат, т. пл. 229—231°; *мезо*-бис-(6,7-метилendioкси)-I, т. пл. 123—124°, динодметилат, т. пл. 242—243°; ди-*d*-тарtrat *d*-бис-(6,7-метилendioкси)-I, т. пл. 156—158°,  $[\alpha]_D^{10} + 18,8^\circ$ , *d*-бис-(6,7-метилendioкси)-I, т. пл. 162—164°,  $[\alpha]_D^{10} + 27,5^\circ$ , динодметилат, т. пл. 190—192°,  $[\alpha]_D^{10} + 15^\circ$ , бис-*d*-метокамфорсульфонат, т. пл. 168—170°,  $[\alpha]_D^{10} + 25^\circ$ , бис-(6,7-диметокси)-I, т. пл. 132—134°, диоксалат, т. пл. 195—197° (разл.); динодметилат, т. пл. 209—210°.

VII. Синтезирован динодметилат 7,7'-этилендиоокси-бис-1-(3'-, 4'-диметоксibenзил)-6-метокси-2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, т. пл. 222—224°. При восстановлении нодметилата или хлорметилата 1-(3', 4'-диметоксibenзил)-6-метокси-7-бензилокси-3,4-дигидроизохинолина над  $\text{PtO}_2$  дебензилирование не происходит. Для достижения этой цели применена смесь Pd/C и  $\text{PtO}_2$ .  $\beta$ -3-метокси-4-бензилоксифенилэтиламин 3,4-диметоксифенилуксусной к-ты, выход 86%, т. пл. 123—125°, 1-(3', 4'-диметоксibenзил)-6-метокси-7-бензилокси-3,4-дигидроизохинолин, выход 81%, т. пл. 117—119°, нодметилат, т. пл. 184—185°; 1-(3', 4'-диметоксibenзил)-6-метокси-7-окси-2-метилтетрагидроизохинолин, выход 93%, нодметилат, т. пл. 215—217°, нодметилат 1-(3', 4'-диметоксibenзил)-6-метокси-7-бензилокси-2-метилтетрагидроизохинолина, выход 93%, т. пл. 187—189°. С. И.

71723. Синтез I-(N-бензил-2-оксо-5-этил-4-пиперидилметил)-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолина. Предварительный опыт к синтезу эметина. Сугасава, Фулзми (Synthesis of I-(N-benzyl-2-oxo-5-ethyl-4-piperidylmethyl)-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisoquinoline. A preliminary experiment to the synthesis of emetine. Sugawara Shigehiko, Fujii Tōzō, Proc. Japan. Acad., 1954, 30, № 9, 877—882 (англ.))

При р-ции эквимолекулярных кол-в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$  с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COOH})_2$  (Mannich C., Ganz E., Ber., 1922, 55, 3486) получают этилбензиламинометилмалоновую к-ту (I), выход 89%, т. пл. 154—155° (разл.). При декарбоксилировании I (кипятием с 20%-ной HCl) получают хлоргидрат  $\alpha$ -бензиламинометил-*n*-масляной к-ты (II — к-та), выход ~100%, т. пл. 188—189° (из сп.). Из этилового эфира II (т. кип. 147°/5,5 мм; пикрелонат, т. пл. 170,5—171,5° (из сп.)) и  $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{COCl}$  в условиях р-ции Шоттен — Баумана синтезируют карбэтоксиацетатпроизводное  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$  (III), которое циклизуют (Na в кипящем ксилоле) в N-бензил-2,4-диоксо-3-карбэтоксис-5-этилпиперидин (IV); фенилгидразон (или пиразолон), т. пл. 202—204°. IV кипят с разб. HCl, получают N-бензил-2,4-диоксо-5-этилпиперидин (V), выход 84%; фенилгидразон, т. пл. 199—201° (разл.; из сп.). N-( $\beta$ -карбэтоксис-*n*-бутил)-ацетобензиламин не циклизуется в условиях р-ции Дикмана. V, очевидно сильно энантиомеризован, так как он не конденсируется с  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  или  $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  в условиях р-ции Датта и Кювенегата, а также не реагирует с  $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  в присутствии Zn или с  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  в условиях Рупе. При кипячении V с  $\text{CNCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  в р-те толуола в присутствии безводн.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$  получают этиловый эфир N-бензил-2-оксо-5-этил-4-пиперидилдициануоксусной к-ты (VI), выход 80%, т. пл. 124—127°. VI омыляют и декарбоксилируют кипячением с водн. HCl, получают N-бензил-2-оксо-5-этил-4-пиперидилдициануоксусную к-ту, т. пл. 126—127° (разл.; из водн. сп.); последнюю гидрируют в смесь диастереоизомеров (CD) N-бензил-2-оксо-5-этил-4-пиперидинуоксусной к-ты (VII), из которой выделен один из изомеров с т. пл. 105—106°

(из бз  
котор  
амид  
бензил  
3,4-ди  
в дву



N-бен  
LIAH  
друг  
хлор  
Полн  
испол  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
IX н  
груп

71724  
геа  
Re  
Об  
71725  
но  
хи  
Ж  
Вз

гидр  
прот  
тил)  
ные  
CH<sub>3</sub>  
верт  
400  
NH<sub>2</sub>  
2-ам

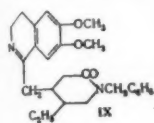
т. пл  
IV  
при  
II,  
CO.  
1 ч  
два  
лиз  
под  
187

р-р  
(из  
717

Р  
2  
С

ци  
ди  
эф  
(V  
(V  
но  
пр  
ги  
пи  
эп  
пр  
в  
13

(из бэл.-н-гексана). CD VII превращают в хлорангидрид, который конденсируют с гомовератриламином, получают амид (VIII). VIII кипятят в  $C_6H_6$  с  $POCl_3$ , получают 1-(N-бензил-2-оксо-5-этил-4-пиперидилметил)-6,7-димерокси-3,4-дигидроизохинолин (IX); пикрелонат IX образуется в двух формах: труднорастворимая, т. пл. 156—158°



(из сп.), и легко растворимая, т. пл. 213—215° (из сп.). Для подтверждения структуры V был подвергнут следующим превращениям: диэтилмеркаптол V (Wolfm M L., Karabinos J. V., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 909) при обработке скелетным Ni-катализатором в кипящем водн. спирте дает N-бензил-5-этил-2-пиперидон, восстановление последнего  $LiAlH_4$  ведет к N-бензил-3-этилпиперидину (X); с другой стороны, X приготавливают гидрированием хлористого N-бензил-3-этилпиперидина над Pt (из  $PtO_2$ ). Полный синтез рацемич. эметина возможен двумя путями: использование  $\beta$ -(3,4-диметоксифенил)-этиламина вместо  $C_6H_5CH_2NH_2$  или удаление  $C_6H_5CH_2$ -группы из VII или IX и введение на ее место  $\beta$ -(3,4-диметоксифенил)-этильной группы.

Г. Ш.

71724. Реакция 8-оксихинолина. Филиппс (The reactions of 8-quinolinol. Phillips J. P.), Chem. Revs., 1956, 56, № 2, 271—297 (англ.)

Обзор. Библ. 308 назв.

М. А.

71725. Химическое строение и паразитицидная активность. XIX. Синтез 6-метокси-8-(4'-аминопентил)-аминохинолина. Брауде М. Б., Ставровская В. И., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 878—881

Взаимодействием 6-метокси-8-аминохинолина (I) с бромгидратом 2-амино-5-бромпентана (II) синтезируют новый противомаларийный препарат 6-метокси-8-(4'-аминопентил)-аминохинолин («хиноид») (III). Найдены оптимальные условия получения III и показано, что перемещение  $CH_3$ -группы в боковой цепи из первого положения в четвертое не снижает противомаларийной активности. Р-р 400 г ацетопропилового спирта в 200 мл воды насыщают  $NH_3$ , гидрируют при 2 ат над скелетным Ni и выделяют 2-аминопентанол-5 (IV), выход 74,7%, т. кип. 86°/4 мм, т. пл. 32°. Нагревают 5 час. при 120—125° смесь из 310 г IV и 930 г 48%-ной HBr, упаривают в вакууме, вторично прибавляют 310 г HBr и через 2 часа нагревания получают II, выход 99,1%, т. пл. 96—97° (перекристаллизация из  $(CH_3)_2CO$ . Смесь 17,4 г I, 24,7 г II и 18 мл воды нагревают 1 час при 102°, добавляют р-р  $K_2CO_3$ , 14,8 г II и затем еще два раза через 1 часовые интервалы нагревания нейтрализуют смесь  $K_2CO_3$  и прибавляют 8,9 г и 5,3 г II; после последнего внесения  $K_2CO_3$  и II массу разбавляют водой, подкисляют и выделяют III, выход 62,9%, т. кип. 183—187°/1 мм, т. пл. 46°. К р-ру III в спирте приливают спирт, р-р HCl и получают хлоргидрат III, т. пл. 227—227,5° (из сп.). Сообщение XVIII см. РЖХим, 1956, 12904. Т. К.

71726. 1- и 7-этилтагидроиндолины. Прасад, Рейпер (3-and 5-ethyl-2-hydroxyindolines. Prasad K. S. N., Raper R.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 217—219 (англ.)

Синтезируют 1-этил(I) и 7-этил(II) октагидроиндолины. I получен конденсацией этиловых эфиров 2-пиперидилуксусной (III) и  $\alpha$ -броммасляной (IV) к-т в этиловый эфир  $\alpha$ -2-(этоксикарбонилметил)-пиперидиномасляной к-ты (V), циклизованный в 1-этилтагидро-2-кетониндолин (VI), восстановленный в I. Для получения II Li-производное (VIIa) 2,6-лутидина (VII) взаимодействием с  $CH_2O$  превращено в 2-(2-оксэтил)-6-метилпириндин (VIII), дегидрированный нагреванием с KOH в 2-метил-6-винилпириндин (IX), восстановленный над Pd/C в 2-метил-6-этилпириндин (X), превращенный см. «синтезы органич. препаратов», М, Изд-во ин. лит. 1953, сб. 4, 587) в этиловый эфир 6-этил-2-пиперидилуксусной к-ты (XI), т. кип. 134—137°/12 мм; пикрелонат, т. пл. 157° (из сп.); XI

гидрирован в соответствующее производное пиперидина (XII), конденсированное с  $BrCH_2COOC_2H_5$  (XIII) в этиловый эфир 7-этилпиперидилуксусной-1,2 к-ты (XIV), циклизацией и декарбоксилированием которого при помощи KOH получен 5-этилтагидро-2-кетониндолин, т. кип. 118—123°/12 мм; пикрат, т. пл. 158° (разл.; из этилацетата) восстановленный по Клемменсену в II, т. кип. 140—150° (т-ра бани); пикрат, т. пл. 175° (из сп.). Метилированием K-производного этилового эфира 6-метил-2-пиперидилуксусной к-ты  $CH_3$  синтезирован этиловый эфир  $\alpha$ -(6-метил-2-пиперидил)-пропеновой к-ты, т. кип. 120—123°/4 мм; пикрелонат, т. пл. 170° (из сп.). 5 г III, 6,5 г IV и 5 г  $K_2CO_3$  нагревают 10 час. при 100°, приливают воду и извлекают эфиром V, выход 5 г, т. кип. 140—145°/2 мм. К 1 г KOH в 5 мл толуола приливают при 0° 3 г V в 5 мл толуола, нагревают 4 часа при 100°, приливают спирт, затем 15 мл воды и 20 мл конц. HCl, нагревают 20 час. при 100°, упаривают досуха, остаток подщелачивают 50%-ным р-ром KOH и извлекают VI, выход 1 г, т. кип. 120—125°/12 мм; пикрат, т. пл. 165° (из сп.). Смесь 0,8 г VI, 5 г амальгамы Zn и 12 мл конц. HCl оставляют на 2 часа, затем кипятят 24 часа, подщелачивают 50%-ным р-ром KOH и извлекают эфиром I, выход 0,35 г, т. кип. 140—150° (т-ра бани)/12 мм; пикрелонат, т. пл. 140° (из сп.). К эфирному р-ру VIIa (из 64 г VII) добавляют при 0°  $CH_2O$  (из 40 г параформальдегида), размешивают 45 мин., кипятят, добавляют HCl со льдом, водяной слой подщелачивают KOH и извлекают  $CHCl_3$  VIII, выход 25 г, т. кип. 120—125°/12 мм; пикрат, т. пл. 97° (из сп.-эф.). 25 г VIII и 10 г KOH нагревают 6 час. при 100°/12 мм и перегоняют IX, выход 19 г, т. кип. 65—70°/12 мм; пикрат, т. пл. 163° (из сп.). 18 г IX в 50 мл спирта гидрируют при 20° над 3г 5%-ного Pd/C и выделяют X, выход 16 г, т. кип. 68—73°/12 мм; пикрат, т. пл. 125° (из сп.). 7 г XI в 30 мл  $CH_3COOH$  гидрируют (24 часа, 20°, 7 ат) над 0,1 г Pt (из  $PtO_2$ ), добавляют 0,1 г катализатора, встряхивают смесь еще 24 часа и выделяют XII, выход 6,5 г, т. кип. 116—120°/12 мм. Из 6 г XII и 6 г XIII в присутствии KSCN получают XIV, выход 4,8 г, т. кип. 138—143°/2 мм.

Д. В.

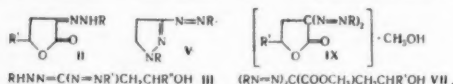
71727. Реакция солей диазона с  $\alpha$ -ацето- $\gamma$ -лактонами.

Даффин, Кендалл (The reaction of diazonium salts with  $\alpha$ -aceto- $\gamma$ -lactones. Duffin G. F., Kendall J. D.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3470—3474 (англ.)

Взаимодействие солей ароматич. диазосоединений (Д) (2 моля) с  $\alpha$ -ацето- $\gamma$ -бутиролактоном (I) или его производными,  $\alpha$ -ацето- $\gamma$ -валеролактоном (IIa), арилгидразонами  $\alpha$ -оксо- $\gamma$ -бутиро- (IIa—д) или  $\alpha$ -оксо- $\gamma$ -валеролактона (IIe, ж) в сильно шел. среде ( $\sim 0^\circ$ , 1 час) приводит к 1,5-диарил-3,2'-оксикалформазану (IIIa—з), причем получение III из II говорит о промежуточном образовании  $\alpha$ -оксо- $\gamma$ -оксимасляной к-ты (IV). Характер орто-заместителя в Д не оказывает влияния на р-цию. Получить чистый III из  $l$ - $NO_2C_6H_4N_2Cl$  не удалось. Строение III подтверждено образованием IIIe как из IIa, так и из IIb и получением ацилпроизводных при взаимодействии III с  $(CH_3CO)_2O$ . Взаимодействие I с Д, не содержащими орто-заместителей, приводит к 1-арил-3-арилазо- $\Delta^2$ -пиразолину (Va—e); Va получен также при прибавлении  $C_6H_5N_2Cl$  к суспензии IIb в 10%-ном р-ре NaOH. При взаимодействии  $l$ - $BrC_6H_4N_2Cl$  (VI) с шел. р-ром IIa образуется Vd, тогда как из шел. суспензии VI и IIa получен IIIж, т. е. при действии Д на соль арилгидразона IV (IVa) промежуточно образуется III, последующее взаимодействие которого со II приводит к V. Это подтверждается образованием метилового эфира  $\gamma$ -окси- $\alpha$ , $\alpha$ -ди- $o$ -толил-(VIIa) (выход 46%, т. пл. 98,5°) и  $\gamma$ -окси- $\alpha$ , $\alpha$ -ди- $o$ -хлорфенилазонамасляной к-ты (VIIb) (выход 15%, т. пл. 91° (из петр. эф.)) при взаимодействии III соответственно с  $o$ - $CH_3C_6H_4N_2Cl$  (VIII) и  $o$ - $ClC_6H_4N_2Cl$  в присутствии миним. кол-ва щелочи. При действии на VIIa, б горячего водно-спирт. р-ра NaOH и



$\text{HCl}^-$  (к-ты) образуется соответственно **V** ( $\text{R} = o\text{-толил}$ ) (выход 25%, т. пл. 92,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ )) и **V** ( $\text{R} = o\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ) (выход 28%, т. пл. 95°). Авторы считают, что **VIIIa** и **VIIIb** не могут иметь строение лактона (**IX**), так как попытка удалить в вакууме (80°) «кристаллизационный



**IIa**  $\text{R} = o\text{-толил}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ; **IIb**  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; **IIc**  $\text{R} = o\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ; **IId**  $\text{R} = o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ; **IId**  $\text{R} = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ; **IIe**  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ; **IIf**  $\text{R} = o\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ; **IIg**  $\text{R} = m\text{-толил}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ; **IIh**  $\text{R} = \text{R}' = o\text{-толил}$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ; **IIi**  $\text{R} = \text{R}' = o\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ; **IIj**  $\text{R} = \text{R}' = o\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ; **IIk**  $\text{R} = \text{R}' = o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ; **IIl**  $\text{R} = \text{R}' = o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ; **IIm**  $\text{R} = o\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}' = o\text{-толил}$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ; **IIn**  $\text{R} = \text{R}' = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ; **IIo**  $\text{R} = \text{R}' = o\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ; **IIp**  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ; **IIq**  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = m\text{-толил}$ ; **IIr**  $\text{R} = p\text{-толил}$ ; **IIs**  $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ; **IId**  $\text{R} = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ; **IIe**  $\text{R} = m\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; **IIh**  $\text{R} = o\text{-толил}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ; **IIi**  $\text{R} = o\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}' = \text{H}$

$\text{CH}_3\text{OH}$ » привела к разложению продукта. Прибавление  $\text{CH}_3\text{COOH}$  перед выделением продукта р-ции **D** с **I** не играет какой-либо роли при получении **III**, тогда как при получении **V** это приводит к образованию лишь **II**. По-видимому, при взаимодействии **D** с **I** первоначально образуется **IX**, который в щел. р-ре  $\text{CH}_3\text{OH}$  последовательно превращается в **VIII** или **V**, а в отсутствие щелочи разлагается до **II**; образование **III**, по-видимому, является следствием взаимодействия **D** с **IVa**, сопровождающегося отщеплением  $\text{COOH}$ -группы. **Ia** образует **II** ( $\text{R}' = \text{CH}_3$ ), однако образование **III** ( $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ) протекает очень медленно, а получить соответствующий пиразин из **VII** ( $\text{R} = o\text{-толил}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ) (выход 30%, т. пл. 82°), синтезированного из **VIII** и **Ia**, не удалось. Синтезированы следующие **II**, **III**, **V** (перечисляются вещество, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель кристаллизации, т. пл. в % с ацетата (для **III**): **IIa**, 64, 178,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; **IIb**, 77, 228, —; **IIc**, 63, 145,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; **IId**, 52, 237, 2-метоксизтанол (**X**); **IIe**, 75, 257, **X**; **IIf**, 49, 199, сп.; **IIg**, 80, 162, сп.; **IIh**, 65, 197, сп.; **IIi**, 34, 145,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 118 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); **IIj**, 40 (из **IIa** — 38%), 147,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 120 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); **IIk**, 10, 157,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 121 (из сп.); **IIl**, 12, 133,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 97 (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); **IIm**, 4, 162,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 129 (из сп.); **IIn**, 23 (из **IIa** — 7%), 140,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , —; **IIo**, 24, 152, бзл., —; **IIp**, 17 (в смеси с 28% **IIj**) (из **IIj** — выход 15%), 125,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 117 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); **IIq**, 4, 108, петр. эф., —; **IIr**, 24, 156,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; **IIs**, 23, 150,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; **IIv**, 10, 184,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; **IIw**, 24, 194, бзл.; **IIx**, 30, 206, бзл.; **IId**, 32, 135,  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Из **IIb** получают фенилгидразон **IV**, выход 88%, т. пл. 156°. В. 3.

**71728. Исследование образования гетероциклических колец, содержащих азот. Часть I. Конденсация о-фенилендиамина с ароматическими альдегидами** Субба-Ратнам (Studies in the formation of heterocyclic rings containing nitrogen. Part I. Condensation of o-phenylenediamine with aromatic aldehydes. Subba Rao N. V., Ratnam C. V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A43**, № 3, 173—180 (англ.)

Р-ция о-фенилендиамина (**I**) с 2 молями ароматич. альдегида  $\text{RCHO}$  (**II**), как правило, приводит к смеси 1,2-дизамещ. бензимидазола  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{C}(\text{R})\text{NCH}_2\text{R}$  (**III**) и небольшого кол-ва 2-замещ. бензимидазола  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{C}(\text{R})\text{NH}$  (**IV**). Вероятно, **III** образуется при циклизации промежуточного дианила  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{N}=\text{CHR})_2$ , в то время как **IV** может образоваться из моноанила  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{N}=\text{CHR})\text{NH}_2$  только при участии окислителя. Окис и амидо-группы в бензольном кольце **II** способствуют преимущественному образованию **III**, напротив электроотталкивающие заместители способствуют окислительной циклизации моноанила в **IV**. При р-ции бензальдегида и м-ни-

тробензальдегида с **I** наряду с **III** и **IV** выделены еще бенз-диазациклогептатриены  $\text{RC}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{CH}_2\text{R}$

(**V**), образовавшиеся при дальнейшей конденсации дианила с 1 молем **II**. Смесь 1 моля **I** и 2 молей **II** в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  оставляют на 1 час при периодич. взбалтывании, выливают в большое кол-во льда, образовавшийся осадок **III** отфильтровывают, фильтрат подщелачивают  $\text{NH}_4\text{OH}$  и получают **IV**. Полученные следующие **III**—**V** (перечисляются **R** для **II**—**V**, выход в % и т. пл. в °C **III**, выход и т. пл. **IV**): **C}\_6\text{H}\_5, 63, —, 23, —, и **V** (отделяют до выливания массы на лед), выход 2%, т. пл. 159° (из сп.-ацетона);  $o\text{-HOC}_6\text{H}_4$ , 82, 220 (из разб. сп.) —, —  $m\text{-HOC}_6\text{H}_4$ , 95, 250 (из бзл.), —, —  $p\text{-HOC}_6\text{H}_4$  (выделен  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), 95 —, —, —;  $3\text{-CH}_3\text{O}-4\text{-HOC}_6\text{H}_3$  (выделен  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), 95, —, —;  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , 64 —, 18, —,  $3,4\text{-(CH}_2\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 75, —, 23, —;  $o\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 68, 159 (из бзл.), 31, —;  $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 68, 136 (промывают петр. эф.), 24, —;  $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , —, —, 50 (при выливании на лед) 227 (из этилацетата);  $3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 76, 146 (промывают  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 6, 229 (из бзл.);  $p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ , 82, 158, 15 —;  $o\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , 11, 120, 50, 261 (осадок, полученный при выливании на лед является смесью; при обработке его  $\text{C}_6\text{H}_6$  остается **IV**, маточный р-р упаривают и кристаллизуют из спирта, получают **III**);  $m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , 70, —, 8, — и **V** (отделяют до выливания массы на лед), выход 10%, т. пл. 195° (из сп.-ацетона);  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  (до выливания на лед отделить безводн. **IV**, т. пл. > 300°) 59, 212, 26, 298 (сесквигидрат);  $3\text{-O}_2\text{N}-4\text{-HOC}_6\text{H}_3$ , 69, 226 (разл.); из сп.-ацетона), 20, 300 (выпадают только при рН 7; кристаллизуют из этилацетата);  $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , 97 (р-цию проводят при 100° в течение 4 час., выделяют  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 255 (из бзл.), —, —;  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ , 70, 160 (из бзл.), 20, —. Константы некоторых **III** и **IV** приведены ранее (РЖХим, 1956, 50760). Б. Д.**

**71729. Исследования в области производных имидазола XIV. Исследование бензимидазола и его метильных производных.** Эфрос Л. С., Хромов-Борисов И. В., Давиденков Л. Р., Недель М. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 455—458

При окислении бензимидазола (**I**) и 2-метил-1 (**II**) хромовой смесью получают соответственно имидазол-4,5-дикарбоновую к-ту (**III**) и 2-метил-III (**IV**), что объясняется нарушением выравнивания связей в бензольных кольцах **I** и **II** (Эфрос, Ж. общ. химии, 1952, 22, 1015). Невозможность получения 1-метил-III (**V**) путем окисления 1-метил-**I** свидетельствует об устойчивости имидазольного кольца, связанной с его способностью к таутомерии. **V** получают посредством метилирования **III** ( $\text{CH}_3$ )- $\text{SO}_4$ . 5 г **I** растворяют в 70 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (d 1,83) и 55 мл воды, прибавляют 37 г  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$  при 90—95° 40—50 мин., выливают в 400 мл воды, получают **III**, очищают пересаживанием из щел. р-ра к-той, выход 55—57%, т. разл. ~290° (из разб.  $\text{HCl}$  (1:5)),  $K_1 \cdot 10^{-4.0}$ ,  $K_2 = 10^{-7.8}$ . Аналогично **III** получают **IV** из **II**, выход 51—53%, т. разл. 273° (из воды),  $K_1 \cdot 10^{-4.2}$ ,  $K_2 \cdot 10^{-8.0}$ . 6 г **III** растворяют в 4,6 г  $\text{NaOH}$  и 400 мл воды, прибавляют 10 мл  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  и через 10 мин. 10 мл конц.  $\text{NH}_3$ , нагревают до кипения, подкисляют  $\text{HCl}$  (к-та), отфильтровывают от **III**, упаривают до 30—40 мл, получают **V**, выход 25—27%, т. разл. ~262° (из воды),  $K_1 = 10^{-3.9}$ ,  $K_2 = 10^{-8.0}$ . Часть XIII см. РЖХим, 1954, 41204. Ю. Р.

**71730. Замечание к статье Порай-Кошица и Муревича: «Сочетание дилазониев с соединениями, обладающими активной метиленовой группой. Случай 2-метилбензимидазола». Вальс (Remarque sur un mémoire de Poray-Kochits et Murevich intitulé: Copulation des diazoiques avec des composés possédant un groupe méthyle réactif. Cas du méthyl-2 benzimidazole. Wahl Henri). Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 321—322 (франц.). Оспаривается вывод Б. А. Порай-Кошица и К. Л. Муревича (РЖХим, 1954, 49713) о пониженной активности**

2-CH<sub>3</sub>-группы в солях триметилбензимидазолия (I) на основании способности I к сочетанию с фенилдиазонием и п-хлорфенилдиазонием. Предлагается объяснение неспособности I сочетаться с п-нитрофенилдиазонием. Н. Г. 71731.

**Новый синтез пиридазинов.** Левисалль, Баранже (Une nouvelle synthèse des pyridazines. Levisalles Jacques, Baranger Pierre, C. r. Acad. sci., 1956, 242, №10, 1336—1337. (франц.)) При р-ции в водн. среде (при pH 8) солей β-кетокислот с α-дикетонами (I) и последующем взаимодействии продукта р-ции с гидразингидратом образуются пиридазины (II) с выходами до 20%, получаемые без выделения промежуточных продуктов. Эфир β-кетокислоты гидролизуют в течение 3 дней при 0° 20%-ным р-ром, доводят pH р-ра до 6,5, добавляют эквимолярное кол-во I, оставляют р-р при pH 8 на 3 дня, приливают рассчитанное кол-во NaH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, подкисляют для удаления CO<sub>2</sub>, подщелачивают NaOH и извлекают II. Этим путем из ацетогуксусного эфира (III) и диацетила (IV) синтезированы 3,4,6-триметилпиридазин, т. пл. 124°/16 мм, т. пл. 93—94°; из III и циклогександиона-1,2—3-метил-5,6,7,8-тетрагидропиридин, т. кип. 160°; из эфира ацетилпропионовой к-ты и IV — тетраметилпиридазин, т. пл. 95°, из эфира циклопентанонкарбонной-2 к-ты и глиоксала — 1,2-циклопентенопиридазин т. пл. 65—67°. Д. В. 71732.

**Исследования в области пиридина. Сообщение IV. Пиракридон и пиридо-(2,3-б)-хинолон-5(10). Карбони** (Ricerche nel campo della piridina. Nota IV. Piracridone e pirido (2,3-b)-chinolin-5(10)-one. Carboni Salvatore, Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 9—10, 1201—1209 (итал.))

Конденсация 2-хлорникотиновой к-ты (I) с анилином (II) или 2-аминоникотиновой к-ты (III) с бромбензолом (IV) получена 2-фениламиноникотиновая к-та (V). Циклизация V привела к пиридо-(2,3-б)-хинолону-5(10) (VI). Строение V подтверждено декарбоксилированием до 2-фениламинопиридина (VII). Смесь 13,2 г I, 13,2 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,024 г Cu и 52 г II за 30 мин. нагревают до 160°, выдерживают при этой т-ре 2 часа, добавляют 70—80 мл воды, отгоняют с паром, остаток фильтруют, подкисляют фильтрат конц. CH<sub>3</sub>COOH, получают 14,2 г V. Аналогично (160—180°, 8 час.) из 5 г III, 6 г IV, 2 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 0,5 г Cu получают 0,4—1,2 г V, т. пл. 154—156° (из бзл.). 5 г V, 50 г полифосфорной к-ты и 5 г POCl<sub>3</sub> нагревают 1 час на кипящей бане, выливают на лед, подщелачивают сухой содой и выделяют 2,5 г VI, т. пл. 278—279° (из сл.). Р-ры VI в спирте и ацетоне имеют фиолетовую флуоресценцию. 0,2 г V, 0,4 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 0,1 г Cu нагревают 10 мин. при 280—300° и извлекают бензином VII, т. пл. 108°. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 54455. Л. Я. 71733.

**Исследования в области пиридина. Сообщение IV. Карбони, Сеньяни** (Ricerche nel campo della piridina. Nota V. Carboni Salvatore, Segnani Domenico, Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 9—10, 1210—1215 (итал.))

Взаимодействием о-хлорбензойной к-ты (I) с 2-амино-5-нитропиридином (II) или антралиновой к-ты (III) с 2-хлор-5-нитропиридином (IV) по Ульману получена о-(5-нитро-2-пиридиламино)-бензойная к-та (V). При циклизации V под действием сильных конц. к-т образуется 8-нитропиридо-[2,1-б]-хиназолин-11 (VI), описанный ранее Петровым (J. Chem. Soc., 1945, 927). Строение VI подтверждено его окислением KMnO<sub>4</sub> в 4-оксихиназолин. Смесь 8,65 г III, 5 г IV, 5 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,1 г CuO и 15 мл изо-С<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH кипятят 2 часа с удалением выделившейся воды, отгоняют с паром, остаток фильтруют, подкисляют лед. CH<sub>3</sub>COOH, осадок кипятят с разб. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, фильтруют, упаривают и выделяют Na-соль, из которой получают 4,5 г V. Аналогично V получают из 3 г I, 2,6 г II и 2,6 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в присутствии 0,007 г Cu в 20 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, т. пл. 197° (из сл.). При окислении V действием KMnO<sub>4</sub> образуется 2-амино-5-нитропиридин. 0,5 г V нагревают 30 мин.

на кипящей бане с 5 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выливают на лед, прибавляют Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до pH 3—4 и выделяют VI, т. пл. 198—199° (из бзл.), который получается также при обработке V конц. HCl на холоду. При кипячении VI с 10%-ным р-ром KOH (30 мин.) образуется V. При нагревании III с IV (150°, 2,5 часа) в отсутствие K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и CuO образуется VI и 2-фениламино-5-нитропиридин, т. пл. 134° (из сл.). Л. Я. 71734.

**Опыты получения гетероциклов, содержащих в виде заместителя четвертичную аммониевую группу. Клятцер** (Versuche zur Herstellung neuer, durch eine quartäre Ammoniumgruppe substituierter Heterocyclen. Klötzer W.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 1, 131—135 (нем.)

2-Хлор-4,6-диметил-(I), 4-хлор-2,6-диметил-(II) и 4-хлор-2,6-диметоксипиридин с избытком триметиламина образуют соответственно хлористые триметил-(4,6-диметилпиридил-2)-аммоний (III), триметил-(2,6-диметилпиридил-4)-аммоний (IV) и триметил-(2,6-диметоксипиридил-4)-аммоний (V). 2-Диметиламино-4,6-диметилпиридин (VI) получают из I и II при 100°, а также другими путями. Метилирование VI и 2-диметиламино-5-этилдиоксидазола (VII), CH<sub>3</sub>J, CH<sub>3</sub>Br, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> приводит, вероятно, к четвертичным солям другого строения. 5,5 г I и 5 г II в 30 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при 20° хранят 7 дней в закрытой колбе, получают III, выход 80%, т. пл. 180 (разл.) через 14 дней выход почти колич. Аналогично получают IV (10 дней), выход 80%, т. пл. 180° (разл.), и V (10 дней), выход 75%, т. пл. 200° (разл.). I и II в 15 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> нагревают при 100° 2 часа под давлением, из осадка (0,75 г) выделяют в виде пикрата тетраметиламмоний. Из фильтра после выпаривания получают VI, выход 62%; пикрат VI, т. разл. 160—163°. 10,5 г α,α-диметилгуанидина в 20 мл CH<sub>3</sub>OH смешивают при охлаждении с 13 г ацетилацетона, добавлением 100 мл эфира выделяют в-во (или α,α-диметилгуанидилпентен-2-он-4 или его циклизированный изомер), выход 90%, т. пл. 143°. 14,5 г этого в-ва и 1 г безвод. CH<sub>3</sub>COONa нагревают 1 час при 160°, экстрагируют эфиром VI, выход 8 г, т. кип. 199—200°. VI получают также из I и избытка (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N в 15%-ном спир. р-ре при кипячении (30 мин.), выход 0,48 г. 0,1 моля α,α-диметилтиосемикарбазида в 30 мл CHCl<sub>3</sub> смешивают с 0,22 моля CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COCl в 20 мл CHCl<sub>3</sub> при охлаждении, кипятят 2 часа, выделяют VII, выход 70%, т. кип. 143°/12 мм. Все т-ры плавления исправлены. Ю. Р. 71735.

**Исследование в области потенциальных амебицидов. Часть III. Синтез 4-замещенных амино-8-окси-(8-метокси)-хиназолинов и 3-замещенных-8-окси-(8-метокси)-хиназолонов-4.** Ийер, Ананд, Дхар (Studies in potential amoebicides: Part III — Synthesis of 4-substituted amino-8-hydroxy (and 8-methoxy) quinazolines and 3-substituted 8-hydroxy (and 8-methoxy) 4-quinazolones. Iyer R. N., Anand Nitya, Dhar M. L., J. Scient. and Industr. Res., 1956, (13-c)15, № 1, C1—C7 (англ.))

В развитие работы авторов (см. часть I, РЖХим, 1955, 43020) 4-хлор-8-метоксихиназолин, полученный из 8-метоксихиназола-4 (I) и смеси POCl<sub>3</sub>-PCl<sub>5</sub>, конденсировался с различными аминами с образованием 4-алкиламино-8-метоксихиназолинов (II), которые действием хлоргидрата пиридина (III) успешно деметилированы в 4-алкиламино-8-оксихиназолины (IV). Обработкой I галогенными алкилами в присутствии щелочи получены 3-замещ. 8-метоксихиназола-4 (V). При этом 3-(β-диалкиламиноэтил)-производные синтезированы действием HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl и затем SOCl<sub>2</sub> на I и обработкой полученного 3-(β-хлорэтил)-V (Va) вторичными аминами. V деметилированы III или конц. HBr в 3-замещ. 8-оксихиназола-4 (VI). Смесь 21 г м-метоксинантралиновой к-ты и 28 г формамида нагревают 45 мин. при 140° и 2 часа при 180—190°, разбавляют водой и отфильтровывают I, выход 16,6 г, т. пл. 298° (из 2-этоксэтанол).

Смесь 1,76 г **I**, 2,4 г  $\text{PCl}_5$  и 5 мл  $\text{POCl}_3$  нагревают 6 час. при 130–140°, отгоняют избыток  $\text{POCl}_3$  в вакууме с неоднократным добавлением  $\text{C}_6\text{H}_6$ , остаток растворяют в 15 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , постепенно при охлаждении прибавляют 3 г (2 моля)  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  в 15 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и кипятят 24 часа.  $\text{C}_6\text{H}_6$  отгоняют в вакууме, остаток растирают с 10%-ным р-ром  $\text{NaOH}$  и эфиром и отфильтровывают 4-*n*-бутиламино-**II** (**IIa**), выход 1,6 г, т. пл. 190° (из разб. сп.). Смесь 0,5 г **IIa** и 1,2 г (10 молей) перегнанного **III** нагревают 10 час. при 150–160°, растворяют в воде, прибавляют  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , экстрагируют смесью эфир- $\text{CHCl}_3$  и вытяжку обрабатывают 2%-ным р-ром  $\text{NaOH}$ , шел. р-р подкисляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 6 и отфильтровывают 4-*n*-бутиламино-**IV**, выход 0,2 г, т. пл. 127° (из разб. сп.). Из слоя эфир- $\text{CHCl}_3$  выделяют 0,15 г неизменного **IIa**. Аналогично получены следующие **II** и **IV** (перечисляются алкил, т. пл. **II** и т. пл. **IV** (оба из разб. сп.):  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , 162, 112; *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ , 178, 112;  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , 148, 142;  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ , 135, 137;  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ , 144 (эфирную вытяжку упаривают и остаток растирают с петр. эфиром), 119;  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ , 93 (выпадает при высушивании эфирной вытяжки  $\text{KOH}$ ), 78 (вытяжку упаривают в вакууме без экстракции р-ром  $\text{NaOH}$ );  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , 206 (из сп.), 155;  $n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$ , 246 (из сп.), 162;  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 227 (из бзл), 220;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$ , 158 (из бзл.-петр. эф.), 127 (монопикрат, из сп.); 4-алкиламино-*N*-пиперидил, т. кип. 227°/4 мм (экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ ), 141 (водн. р-р упаривают досуха и остаток после сушки при 100° экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  в аппарате Сокслета, удаляют  $\text{CHCl}_3$ , прибавляют немного спирта, осаждают в-во в виде пикрата, кристаллизуют его из спирта и выделяют основание). К охлажд. р-ру 0,3 г 8-оксихиназолина в 25 мл воды прибавляют 4,5 мл  $\text{JCl}$  (Glev, Jagemann, J. prakt. Chlm., 1936, 145, 257) и получают 5,7-диод-8-оксихиназолин, т. пл. 226° (разл.); из бзл). Суспензию 1,76 г **I** в 25 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  встряхивают с 0,6 г  $\text{KOH}$ , охлаждают до 10°, прибавляют 0,6 мл  $\text{CH}_3\text{J}$ , кипятят 6 час., из фильтрата отгоняют р-ритель, остаток экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  и выделяют 3-метил-**V** (**Vb**), выход 1,3 г, т. пл. 172° (из бзл.). 1 г **I** в 10 мл постоянно кипящей  $\text{HBr}$  нагревают (140–150°, 10 час.), подщелачивают избытком 5%-ного р-ра  $\text{NaOH}$ , подкисляют до pH 6 разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  незамещ. **VI** (**VIa**), выход 0,8 г, т. пл. 295° (из воды). Аналогично **Vb** (спирт вместо  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и **VIa** получены следующие **V** и **VI** (перечисляются заместители, т. пл. **V** (из бзл.-петр. эф.), т. пл. **VI** (из воды):  $\text{CH}_3$ , —, 153;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 108, 118;  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , 113, 96; *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , 138 (в р-цию вступает только 20% **I**), 128;  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ , 78, 87;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , 118 (из бзл), 160 (из разб. сп.). Аналогично получению **Vb** из 3,5 г **I** и  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  в спирте получают 3-( $\beta$ -оксиэтил)-**V** (**Vb**), выход колич., т. пл. 150° (из воды). 3 г **Vb** в 20 мл  $\text{SOCl}_2$  кипятят 6 час. и выделяют 3 г **Va** т. пл. 140° (из разб. сп.). Из *Na*-производного **I** и избытка  $\beta$ -хлорэтил-*n*-толуолсульфоната (абс. спирт, кипячение 10 час.) выход **Va** 1 г (из 1,7 г **I**). При конденсации 1 г  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  (абс. спирт, кипячение 2 часа) получают 1,2-бис-(8-метоксихиназоль-4-ил-3) этан, т. пл. 278°. Смесь 1,8 г **Va** и 4 г ( $n\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub> $\text{NH}$  нагревают при 140° 10 час., подщелачивают 5%-ным р-ром  $\text{NaOH}$  и экстрагируют бензолом 3-( $\beta$ -ди-*n*-бутиламиноэтил)-**V** (**Vg**), выход 1,6 г, т. кип. 232°/4 мм. **Vg** дегидрируют  $\text{HBr}$ , доводят pH до 6, упаривают досуха, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , отгоняют р-ритель, остаток растворяют в  $\text{C}_6\text{H}_6$  и пропусканием  $\text{HCl}$  получают дихлоридат 3-( $\beta$ -ди-*n*-бутиламиноэтил)-**VI** (**VIb**). Аналогично **Vg** и **VIb** получают соответственно следующие **V** и сильно гигроскопичные дихлоридаты **VI** (перечисляются заместители, т. кип. °С/мм **V**, т. пл. дихлоридата **VI** (в запаянном капилляре, разл.; из ацетона-петр. эф.): ( $n\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub> $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ , —, 183; ( $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ )<sub>2</sub> $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ , 238/4, 169; ( $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ )<sub>2</sub> $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ , 248/4, 152;  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NCH}_2\text{CH}_2$ , 228/9, 158. Смесь 1,76 г **I**,

2,24 г  $\text{KOH}$  и 3,4 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  в 40 мл абс. спирта оставляют на 30 мин. при ~20°, затем кипятят 4 часа, перегонкой фильтрата получают 3-( $\beta$ -диэтиламиноэтил)-**V**, выход 1,5 г, т. кип. 224/4 мм, который превращен в дихлоридат 3-( $\beta$ -диэтиламиноэтил)-**VI**, т. пл. 206° (разл., из сп.-петр. эф.). Реакционную смесь после дегидрирования **Vb** нейтрализуют и получают 3-( $\beta$ -оксиэтил)-**VI**, т. пл. 189° (из воды). Дегидрирование **Va** сопровождается заменой  $\text{Cl}$  на  $\text{Br}$  с образованием 3-( $\beta$ -бромэтил)-**VI**, т. пл. 158° (из бзл.). Часть **II** см. РЖХим, 1955, 45810.

**71736. Синтез 6-галогид-2,3-лизамещенных хиназолонов-4.** Часть III. Салиматх, Пател, Шах (Synthesis of 6-halogenated 2:3-disubstituted quinazol-4-ones. Part III. Salimath R. S., Patel S. R., Shah N. M.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 2, 140–142 (англ.)

В развитие работы авторов (РЖХим, 1956, 32523) для физиологич. исследований синтезированы 6-хлор-(**I**) и 6-бром-2-метил-3-*R*-хиназолы-4 (**II**) путем конденсации 5-хлор- (или 5-бром)-*N*-ацетилантралиновой к-ты с различными аминами. Перечисляются  $R$ , т. пл. в °С **I** и т. пл. (разл.) его хлоргидрата, т. пл. в °С **II** и т. пл. (разл.) его хлоргидрата:  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 163, 241, (без разл.), 186, 246;  $n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$ , 172, 237, 181, 233;  $o\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 167, 238, 148, 241;  $m\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 179, —, 165, 236;  $p\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 104, 235, 131, 245;  $o\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 158, 236, 176, 237;  $m\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 175, 254, 196, 255;  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , 246, —, 255, —;  $p\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , 210, 234, 227, 247. Предыдущую часть см. РЖХим, 1956, 25713.

**71737. Окрашенные соединения феназина. N-метилфеназины (пиоцианин и парациоцианин). Семхиной пиоцианина.** Дюфресс, Этьенн, Тороманов, Феллион (Associations phénaziniques colorées. Le cas des N-méthyl phénaziones (pyocyanine et parapyocyanine). La semiquinone pyocyanique. Dufresse Charles, Etienne André, Toromanoff Edmond, Fellion Yves), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 7, 854–858 (франц.)

Гидрированием пиоцианина (**I**) и парациоцианина (**II**) над скелетным  $\text{Ni}$  получены легко окисляющиеся лейкооснования: 1-окси-(**III**), т. пл. 72–75° (в вакууме; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и 3-окси-(**IV**), т. пл. 160–163° (из сп.). 10-метил-9,10-дигидрофеназины. При смачивании спиртом в атмосфере, лишенной  $\text{O}_2$ , смесей **I** и **III** или **II** и **IV** не обнаружено образования продуктов их соединения. При неполном гидрировании **I** над скелетным  $\text{Ni}$  или частичном окислении **III** кислородом воздуха образуется семхинов интенсивно зеленого цвета, т. пл. 92–94° (из сп.), выделяемый в отсутствие  $\text{O}_2$ . Из **II** аналогичных соединений не получено.

**71738. Новые реакции сульфаниламида и новые N(1)-замещенные сульфаниламиды.** Сообщение II. N(1)-арилмеркаптановые и гетероарилмеркаптановые алкоксинариды, соответственно алкоксигетероарил соединения. Бретшнейдер, Клетцер (Neue Reactionen am Sulfanilamid und neue N<sub>1</sub>-substituierte Sulfanilamide. II. Mitteilung: N<sub>1</sub>-Arylierungen bzw. Heteroarylierungen mit Alkoxyaryl bzw. Alkoxyheteroarylverbindungen. Bretschneider H., Klötzer W.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 1, 120–130 (нем.)

В развитие работ по изучению избирательного замещения в  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ -группах сульфаниламида (**I**) (1 сообщение, РЖХим, 1956, 58017) установлен, что для замещения  $\text{H}$  на арил (**Ar**) или гетероарил (**Гар**) пригодны алкильные эфиры фенолов или гетероциклич. окси-(меркаптол)-соединений. Величина константы диссоциации  $K$  для всех окси-(меркаптол)-соединений должна быть примерно равна  $K$  карбоновых к-т, кольцевой С-атом  $\text{Ar}$  или  $\text{Гар}$ , замещающий  $\text{H}$  у  $\text{N}(1)$ , должен быть высокоположительным. Получены соединения строения  $n\text{-R}''\text{HN}(\text{Ar})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{N}(\text{H})\text{R}'$ , среди них 2-сульфаниламидо-4,6-диметокси-сим-



триазин,  $R' = H$ ,  $R'' = -C \equiv NC(OCH_3) = NC(OCH_3) = N$

(II), обладающий химеотерапевтич. действием in vivo и in vitro и туберкулоустатич. активностью in vitro; его кислое  $N_{(4)}$ -фталионное (III) (кишечный антисептик) и  $N_{(4)}$  ацетильные производные (IV). Условия р-ции подтверждаются на синтезах  $N_{(1)}$ -(2,4-динитрофенил)-сульфаниламида (V), 2-сульфаниламидо-4,6-тиометил-симм-триазина (VI), и 2-сульфаниламидо-4,6-тиоэтил-симм-триазина (VII). Отрицательный результат при р-ции с 4-нитроанизолом и с п-нитрофениловым эфиром фенола объясняется более высокой  $K$  фенолов. Низкая электрофильность кольцевого С-атома препятствует р-ции I с 2-фенокси-4,6-диметилпиридином. Реактивность  $NH_2$ -группы по отношению к положительному кольцевому С-атому увеличивается от соседства с алкилом: при р-ции 4-аминометилбензолсульфамида (марфанила) (VIII) с триметокси-симм-триазином (IX) получают 4-(4,6-диметокситриази)-аминометилбензолсульфамид (X). 0,01 моля Na-соли I (XI) и 0,01 моля 2,4-динитроанизола нагревают при 140° 40 мин.; сплав размельчают, промывают эфиром и растворяют в 1 л воды с 20 мл конц.  $NH_3$ ; р-р нейтрализуют, выпадает V, выход 62%, т. пл. 195—197° (из сп.);  $N_{(4)}$ -ацетилпроизводное, т. пл. 226° (из сп.). Р-р 0,01 моля  $CH_3ONa$  в 100 мл  $CH_3OH$  смешивают с 0,1 моля XI и 0,1 моля IX и кипятят 24 часа, отгоняют р-ритель, остаток растворяют при 60° в 100 мл воды, фильтруют, к маточному р-ру добавляют конц.  $HCl$  до рН 7; аморфный осадок переводят в р-р добавлением 2 г  $Na_2CO_3$  в 7 мл горячей воды и легким нагреванием; из р-ра после заражения I и долгого стояния при 0° выпадает I; маточный р-р подкисляют конц.  $HCl$  до рН 5 и нагревают до 70°; из р-ра кристаллизуется 27,2 г II, т. пл. 125—132°; неочищ. II растворяют в 110 мл 25%-ной  $CH_3COOH$ , через 12 час. (0°) получают II· $H_2O$ , выход 61%, т. пл. 140—142°; безводн. II, т. пл. 169—170° (из  $C_6H_5ONa$ ); II дает соли с Na и диэтаноламином, т. пл. последней 160—162° (из сп.); IV, т. пл. 210—212° (из воды); IV получен также из  $N_{(4)}$ -ацетил-I и IX. Из II и  $CH_3N_2$  в эфире получают  $N_{(1)}$ -метилзамещ. (XII), выход 20%, т. пл. 124—126°; при разбавлении маточного р-ра водой выпадает изомер  $n-H_2NCH_2CH_2SO_2N \equiv CN \equiv C(OCH_3)N \equiv C(OCH_3)NCH_3$ ,

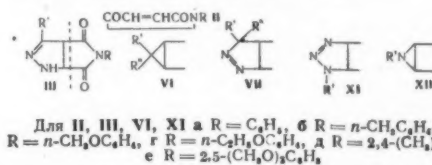
выход 62%, т. пл. 153—155° (из 60%-ного  $CH_3OH$ ). Р-р 0,01 моля безводн. II в 60 мл абс. спирта нагревают 2 часа с 2 г фталевого ангидрида, при охлаждении получают III, выход 72%, т. пл. 215—218° (из  $CH_3COOH$ ). Теплый р-р 0,005 моля II в 7,5 мл  $CH_3OH$  приливают к р-ру VIII в 7 мл  $CH_3OH$ , получают соль II с VIII, выход 81%, т. пл. 173—174°. 2 г XI, 2,2 г триметилового эфира тритиоциануровой к-ты (XIII) и 4 г ацетамида (XIV) сплавляют 3 часа при ~140°, сплав растворяют в 40 мл воды, подкисляют  $CH_3COOH$  до образования осадка, который растворяют добавлением р-ра  $NaHCO_3$  и охлаждают до 0°; выпадают 0,3 г XIII, маточный р-р подкисляют разб.  $HCl$ , выделяют 1,7 г VI, т. пл. 170—173° (из  $iso-C_3H_7OH$ ); при осаждении конц.  $Na_2CO_3$  р-ра эквимолекулярных кол-в VI и  $NaHCO_3$  получают Na-соль VI. 2 г XI, 2,6 г триэтилового эфира тритиоциануровой к-ты и 4 г XIV сплавляют 4,5 часа при 160°; сплав растворяют в ~25 мл воды и добавляют до помутнения эфир; водн. слой, обработанный углем, насыщают конц. р-ром  $Na_2CO_3$  при 0° кристаллизуется 1,5 г Na-соли VII; свободный VII, т. пл. 155—156° (из 50%-ного сп.). Р-р 0,03 моля Na-соли VIII и 0,03 моля IX в 30 мл  $CH_3OH$  кипятят 7 час.; из образовавшегося осадка разб.  $HCl$  выделяют X, т. пл. 186—188° (из воды); строение X подтверждается отсутствием р-ции Ван-Слайка и растворением  $N_{(1)}$ -ацетилпроизводного X в  $NaHCO_3$ . П. С.

71739. Алкилирование спиртами в присутствии скелетного никеля. Плант, Клапп (Alkylations with alcohols and a raney nickel catalyst. Plante Laurence T., Clapp Leallyn B.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 1, 86—87 (англ.)

Найдено, что  $CH_3OH$  в присутствии скелетного Ni при 200° алкилирует 2,2,5,5-тетраметилпиперазин (I) с образованием 1,4-диметил-I (Ia). В тех же условиях 2,2,5,5-тетраметил-2,3,4,5-тетрагидропиперазин (II) сначала восстанавливается в I и затем алкилируется, а  $CH_3C(CH_3)_2(NH_2)CH_2NHC(CH_3)_2CH_2OH$  (III) предварительно замыкается в II (см. РЖХим, 1956, 61563). Вследствие пространственных затруднений  $C_2H_5OH$  и  $iso-C_3H_7OH$  не алкилируют II (происходит восстановление в I), но алкилируют транс-2,5-диметилпиперазин (IV) с образованием 1,4-диэтил-IV (IVa) и 1-изопропил-IV (IVb) соответственно. Смесь 33 г III, 10 г скелетного Ni и 220 мл абс.  $CH_3OH$  нагревают в автоклаве при 200° 22 часа и перегоняют. Фракцию т. кип. 75—100°/13 мм обрабатывают спирт.  $HCl$  и отфильтровывают 20,6 г дихлоргидрата Ia (не плавится при 300° (из воды; возгонка при 150°/0,3 мм)), из которого выделяют Ia, выход 39%, т. кип. 189°,  $n_D^{25}$  1,4540,  $d_4^{25}$  0,8670; моноидметилат, т. пл. 296—297° (разл.; из  $CH_3OH$ ). Выход Ia из II 42%, из I—46%. Аналогично из пиперазина (60 час.) получают дихлоргидрат 1,4-диметилпиперазина, выход 47%, т. пл. 248—250°. Из IV (190°, 24 часа) получают IVa, выход 82%, т. кип. 60°/5 мм,  $n_D^{25}$  1,4569; дипикрат, т. пл. 212,8—214,0° (из абс. сп.). Аналогично получают IVb; фракцию т. кип. 75/10 мм нитрозируют в 6 н.  $H_2SO_4$ , извлекают эфиром динитрозо-IV (выход 36%), подщелачивают и экстрагируют эфиром 4-нитрозо-IVb, выход 20%, т. кип. 80°/0,4 мм; пикрат, т. пл. 181—182° (из абс. сп.). Из аминотриэтанолamina (200°, 26 час.) получают 1,4-диэтилпиперазин, выход 24%, т. кип. 173—179°; дихлоргидрат, т. пл. 278—280°. Б. Д.

71740. Реакции с диазоалканками. V. Действие диазоалканов и арилизидов на N-арилмиды малениновой кислоты. Мустафа, Сала Мохамед Абдель Даем Заед, Самир Хаттаб (Reactions with diazoalkanes. V. Action of diazoalkanes and of aryl azides on N-arylmaleimides. Ahmed Mustafa, Salah Mohamed Abdel Dayem Zayed, Samir Khotta b), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 145—149 (англ.)

Диазометан и этиловый эфир диазоуксусной к-ты (I) присоединяются при 0° к С = С-связи N-арилмидов малениновой к-ты (II) с образованием пиазолино-4,5-дикарбонксимидов (III). Действие дифенилдиазометана (IV) и 9-диазофлуорена (V) на IIa—е в кипящем бензольном р-ре приводит к образованию производных циклопропана (VI), однако при 0° из IIa и IIb получают производные  $\Delta^1$ -пиазолина (VII). Подобно этому N-фенилцитраконимид (VIII) дает на холоду с  $CH_3N_2$  4 (или 5)-метил-III ( $R = C_6H_5$ ,  $R' = H$ ) (IXa) и с I 4 (или 5)-метил-III ( $R = C_6H_5$ ,  $R' = COOC_2H_5$ ) (IXb), а при нагревании с IV и V 2-метил-VI ( $R = R' = C_6H_5$ ) (Xa) и 2-метил-VI ( $R = C_6H_5$ ,  $R'R'' = 9$ -флуоренилиден) (Xb) соответственно. При действии арилизидов на IIa—е и на Пж ( $R = o-O_2NC_6H_4$ ) получают производные  $\Delta^2$ -1,2,3-триазиолина (XI), которые при нагревании теряют  $N_2$ , переходя в производные азиридина (XII).



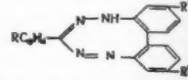
Показано, что 2,3-дихлор-IIa реагирует с  $NaN_3$  подобно 2,3-дихлор-1,4-нафтохинону с образованием, 2,3-диазидо-IIa. Аналогично другим II, методом описанным ранее (Searle, Chem. Abstrs, 1948, 42, 7340), получают IIa, выход 63%, т. пл. 76° (из сп.), и IIe, выход 53%, т. пл. 122° (из разб. сп.). 1 г IIa—е или VIII обрабатывают

$\text{CH}_3\text{N}_3$  (из 4 г нитрозоэтилметилмочевины) в 40 мл эфира или **I** (из 4 г хлоргидрата этилового эф. глицина) в 40 мл эфира (оставляют на ~12 час. при 0° и обрабатывают свежим кол-вом диазоалкана), или **IV** (из 3 г бензофенонгидразона) в 30 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , или 1,5 г **V** в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  (оставляют при ~20° на 12 час.), продукты кристаллизуют из  $\text{CHCl}_3$ . Из **II** и  $\text{CH}_3\text{N}_3$  получены следующие **III**, у которых  $\text{R}' = \text{H}$  (перечисляются **III**, выход в %, т. пл. в °C (разл.): **a**, 88, 178; **б**, 85, 178; **в**, 85, 184; **г**, 70, 172; **д**, 85, 143. Из **II** и **I** получены **III**, у которых  $\text{R}' = \text{COOC}_2\text{H}_5$ : **a**, 81, 193; **б**, 84, 193; **в**, 65, 154; **г**, 60, 164; **д**, 75, 146; **е**, 65, 124. Получены следующие **VII** (перечисляются **II**, диазоалкан,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$ , выход в %, т. пл. **VII** (разл.): **IIa**, **IV**,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 75, 143; **IIa**, **V**,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'\text{R}'' = 9$ -флуоренилиден, 68, 201; **IIb**, **V**,  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}'\text{R}'' = 9$ -флуоренилиден, 71, 197. **IXa**, выход 88%, т. пл. 180° (разл.); **IXб**, выход 85%, т. пл. 170° (разл.). Для получения **VI** и **X** реагенты в  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 4 часа,  $\text{C}_6\text{H}_6$  отгоняют, остаток промывают 15 мл холодного эфира. Из **II** и **IV** получены следующие **VI** у которых  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$  (перечисляются **VI**, выход в %, т. пл. в °C (p-ритель): **a**, 85, 162, спирт; **б**, 65, 168, спирт; **в**, 55, 168,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -птр. эфир; **г**, 45, 153,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -птр. эфир; **д**, 80, 175,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -птр. эфир. Из **II** и **V** получены **VI**, у которых  $\text{R}'\text{R}'' = 9$ -флуоренилиден: **a**, 83, 185, птр. эфир; **б**, 75, 205,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; **в**, 52, 236,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; **г**, 45, 242,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -птр. эфир; **д**, 77, 214,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . **Xa**, выход 80%, т. пл. 177° (из бзл.-птр. эф.); **Xб**, выход 77%, 203° (из бзл.). 2,3-дихлор-**IIa** не реагирует с **IV** и **V** в указанных выше условиях. При нагревании в вакууме (130°, 30 мин.) 0,5 г **IIIa** ( $\text{R}' = \text{H}$ ) или 0,5 г **IIIa** ( $\text{R}' = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ) получают соответственно 0,18 г **Vla** ( $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ ), т. пл. 98° (из птр. эф.), и 0,21 г **Vla** ( $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ), т. пл. 173° (из сн.). P-р **IIa** — ж и арилизид (по 5 ммоль) в 35 мл этилацетата кипятят 4 часа, отгоняют в вакууме p-ритель, остаток промывают птр. эфиром и затем 15 мл холодного спирта. Из фенилизиды получены следующие **XI**, у которых  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  (перечисляются **XI**, выход в %, т. пл. в °C (разл.) p-ритель): **a**, 89, 156,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -птр. эфир; **б**, 92, 162,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -птр. эфир; **в**, 77, 184, спирт; **г**, 71, 140,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -птр. эфир; **д**, 89, 168, этилацетат; **е**, 78, 160,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -птр. эфир; **ж**, 72, 166, спирт. Из  $n$ -хлорфенилизиды получены **XI**, у которых  $\text{R}' = n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; **a**, 90, 164,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -птр. эфир; **б**, 88, 175, спирт; **в**, 66, 162,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -птр. эфир; **г**, 65, 160, спирт. Из  $n$ -нитрофенилизиды получены **XI**, у которых  $\text{R}' = n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ; **a**, 78, 195,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; **б**, 81, 186, спирт; **в**, 68, 170,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -птр. эфир; **г**, 61, 174,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . **VIII** и 2,3-дихлор-**IIa** в этих условиях с фенилизидом не реагируют. При пиролизе **XI** (в вакууме, 30 мин.) получают следующие **XII** (перечисляются **R**,  $\text{R}'$ , т-ра пиролиза в °C, выход в %, т. пл. в °C, p-ритель):  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 140, 91, 120,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -лигроин;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 140, 77, 98, лигроин;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , 180, 58, 240, ксилол;  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 145, 86, 140, лигроин;  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 150, 81, 250, спирт;  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , 160, 84, 146, лигроин;  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 160, 71, 178,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -лигроин;  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 150, 65, 120, лигроин;  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , 160, 58, 118,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -лигроин;  $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 130, 61, 106, лигроин;  $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 140, 64, 130, лигроин;  $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , 160, 65, 180,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -лигроин; 2,4-( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 160, 92, 130, лигроин. К 0,7 г 2,3-дихлор-**IIa** в 20 мл спирта прибавляют конц. p-р 1 г  $\text{NaN}_3$  и нагревают (100°, 5 мин.). При охлаждении получают 2,3-диазидо-**IIa**, т. пл. 100° (разл.; из разб. сн.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 11653. Б. Д.

71741. Циклические формазаны. Ерхель, Эдлер (Cyclische Formazane. Jerschel Dietrich, Edler Walter), Chem. Ber., 1955, 88, № 8, 1284—1295 (нем.).

Описан синтез и свойства некоторых представителей но-

вого класса соединений — циклоформазанов (ЦФ):  $\text{N,N}'$ -дифенилен-С-Фенил-(**I**),  $\text{N,N}'$ -дифенилен-С-[4-хлорфенил]-(**II**),  $\text{N,N}'$ -[4,4'-дихлордифенилен]-С-Фенил-(**III**) и  $\text{N,N}'$ -[4,4'-дибромдифенилен]-С-Фенилциклоформазаны (**IV**). Синтез осуществлен по следующей схеме: сочетанием фенилнитрометана (**V**) с диазотированным 2-нитро-2'-аминодифенилом (**VI**) в присутствии  $\text{CH}_3\text{COONa}$  получен фенилнитроформальдегид — [2-нитродифенил-2'-гидразон] (**VII**), который гидрированием на скелетном Ni-катализаторе превращен в  $\omega$ -[2-аминодифенил-2'-]бензамидразон (**VIII**), переходящий при окислении  $\text{O}_2$  воздуха в **I**. Аналогично из соответствующих галонзамещ. получают **II**, **III** и **IV**. Все ЦФ в кристаллическом состоянии темно-желтые в противоположность темнокрасным открытым формазанам (приведены кривые УФ- и ИК-спектров). Действием бромсукцинимиды (**IX**) на **I**—**IV** получены бромиды соответственно 2,3-дифенилен-5-Фенил-(**X**), 2,3-дифенилен-5-[4-хлорфенил]-(**XI**), 2,3-[4,4'-дихлордифенилен]-5-Фенил-(**XII**), 2,3-[4,4'-дибромдифенилен]-5-Фенилтетразолия (**XIII**). Строение **I** доказано идентификацией **X** с соединением, полученным при облучении УФ-светом бромид трифенилтетразолия (**XIV**), по т-рам плавления смешанной пробы, сравнением рентгеновских и УФ-спектров; оба соединения при восстановлении  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  в p-ре  $\text{NaHCO}_3$  дают радикалы оливково-зеленого цвета, которые можно экстрагировать  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{C}_6\text{H}_6$  (ср. Liebig's Ann. Chem., 1952, 578, 1). Строение **II** доказано строением УФ-спектров, флуоресценции (светло-голубая) в УФ-свете **XI** и радикала, образующегося из него (оливково-зеленого цвета) с препаратом, полученным окислением  $\text{HNO}_3$   $\text{N,N}'$ -дифенил-С-[4-хлорфенил]-формазана (**XV**) в нитрат 2,3-дифенил-5-[4-хлорфенил]-тетразолия (**XVI**) с облучением последнего УФ-светом. Аналогично идентифицирован **XII**. При каталитич. гидрировании ( $\text{Pd/BaSO}_4$ ) **I** поглощает 1 моль  $\text{H}_2$ , образовавшийся гидразин под действием  $\text{O}_2$  (воздух) переходит в **I**. Восстановление **I** Zn-пылью в p-ре  $\text{NaOH}$  приводит к феназону  $o,o\text{-C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—N=N}$  (**XVII**),



$\text{I R=R'=H; II R=Cl, R'=H; III R=H, R'=Cl; IV R=H, R'=Br}$

который получен также при каталитич. гидрировании **X** или радикалов, образующихся из **X**. Полученные  $\omega$ -[2-аминодифенил-2'-]ацет-(**XVIII**) и  $\omega$ -[2-аминодифенил-2'-]нафт-амидразоны (**XIX**) не удалось превратить в ЦФ окислением  $\text{O}_2$  (воздух),  $\text{H}_2\text{O}_2$  или к-той Каро. Из фенилнитроформальдегид-[2-нитрофенилгидразона] (**XX**) каталитич. гидрированием получен  $\omega$ -[2-аминофенил]-бензамидразон (**XXI**), при окислении  $\text{O}_2$  (воздух) переходящий в  $\text{N,N}'$ -о-фенилен-С-Фенилциклоформазан (**XXII**), который получен также восстановлением **XX** Zn-пылью в p-ре  $\text{NaOH}$ . **XXII** в отличие от **I**—**IV** чувствителен к к-там; уже под действием  $\text{CH}_3\text{COOH}$  **XXII** превращается в фенилбензотриазин (**XXIII**). При каталитич. гидрировании нитроформальдегид-[2-нитрофенилгидразона] (**XXIV**) или при его восстановлении Zn-пылью в p-ре  $\text{NaOH}$  образуется бензотриазин (**XXV**). 5 г хлоргидрата **VI** кипятят с 20 мл конц.  $\text{HCl}$ , разбавляют 20 мл воды, охлаждают до 0° и диазотируют и сочетают с Na-соединением из 2,74 г **V** в 20 мл воды; экстрагированием эфиром получают **VII**, выход 55%, т. пл. 107°—108° (из сн.). Гидрированием (6 молей  $\text{H}_2$ , скелетный Ni) **VII** в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают **VIII**, выход 80%, дихлоргидрат, т. пл. 225° (разл., из сн.-эф.). P-р 1,8 г хлоргидрата **VIII** в воде подщелачивают  $\text{NaOH}$  выделившееся основание растворяют в эфире, пропускают воздух и получают **I**, выход 50%, т. пл. 127°—128° (из ацетона), хлоргидрат, т. пл. 265, желто-зеленая флуоресценция (сн., УФ-свет). Восстановлением 500 мг **I** в 50 мл 3 н.  $\text{NaOH}$  Zn-пылью получают **XVII**, выход 47%, т. пл. 156°. Из смеси 350 мг **I** с 500 мг **IX** в 40 мл  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  (**XXVI**) после долгого стояния до обесцвечивания получают

X, вы-  
рован  
фенил-  
дегид-  
75%  
скел-  
трат  
ω-[2-  
выход  
XXVI  
(бзл.),  
II и 2,  
II и 2,  
конц.  
сп. X,  
HNO<sub>3</sub>,  
2,3-ди-  
K ки-  
(XXI)  
p-р, п-  
воды;  
волу,  
дукт  
нием  
дегид-  
выход  
анало-  
4,4'-д-  
ход 8-  
VIII  
ция (X  
XXVI)  
CH<sub>3</sub>O  
логич-  
с V  
4,4'-д-  
тич.  
дифен-  
дихлор-  
ине X  
167°  
лучен-  
ни X  
ково-  
(к-та)  
2,5 г  
гид-  
т. пл.  
Ni в  
т. пл.  
а-наф-  
гид-  
60%;  
VII и  
т. пл.  
на ск-  
HCl  
т. пл.  
превр-  
2,4 г  
получ-  
CH<sub>3</sub>CO  
XXIII  
нием  
в ней  
выход  
ление  
71742  
ние  
диф-  
тор

X, выход 79%, т. пл. 378—380°. Аналогично VII диазотированием 5 г хлоргидрата VI и сочетанием с 3,4 г 4-хлорфенилнитроформальдегид-[2-нитрофенил(2')-гидразон] (XXVII), выход 75%, т. пл. 127°, (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 3 г XXVII гидрируют на скелетном Ni в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , фильтруют, пропускают в фильтрат HCl (газ), упаривают, получают дихлоргидрат  $\omega$ -[2-аминодифенил(2')-4-хлорбензамидразона (XXVIII)], выход 76%, т. разл. 185°. Аналогично I из водн. р-ра XXVIII получают II, выход 45%, т. пл. 135° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -бэл.), зеленая флуоресценция (сп., УФ-свет). Из 170 мг II и 250 мг IX в 35 мл XXVI получают XI, выход 62%, т. пл. 380° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.). Окислением XV (т. пл. 190°) конц.  $\text{HNO}_3$  в р-ре XXVI получают XVI, т. пл. 238° (из сп. XXVI). 2 г XVI в 200 мл 20%-ного спирта и 5 мл 2 н.  $\text{HNO}_3$  облучают УФ-светом 35 час., получают нитрат 2,3-дифенилен-5-[4-хлорфенил]-тетразолия, т. пл. 346°. К кипящей смеси 53 г 2,2'-динитро-4,4'-дихлордифенила (XXIX) и 600 мл спирта прибавляют по каплям (5 час.) р-р, полученный кипячением 8 г серы, 32 г  $\text{Na}_2\text{S}$  и 100 мл воды; через 8 час. отгоняют спирт, выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром и осаждают HCl (газом) продукт р-ции (A), выход 23 г. Аналогично VII диазотированием 13 г A и сочетанием с V получен фенилнитроформальдегид-[2-амино-4,4'-дихлордифенил(2')-гидразон] (XXX), выход 35%, т. пл. 144° (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). XXX гидрируют аналогично XXVII, получают дихлоргидрат  $\omega$ -[2-амино-4,4'-дихлордифенил(2')-бензамидразона (XXXI)], выход 80%, т. пл. 208—210°. Окисление XXXI аналогично VIII дает III, выход 60%, т. пл. 161°, зеленая флуоресценция (сп., УФ-свет). Из 100 мг III и 150 мг IX в 200 мл XXVI получен XII, выход 82%, т. пл. 388—390° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -сп.). 28 г 2,2'-динитро-4,4'-дихлордифенила аналогично XXIX превращают в 8,9 г 2-нитро-2'-амино-4,4'-дихлордифенил, из которого диазотированием и сочетанием с V получают 1,5 г фенилнитроформальдегид-[2-амино-4,4'-дихлордифенил(2')-гидразона (XXXII)]. Катализ. гидрирование приводит к  $\omega$ -[2-амино-4,4'-дихлордифенил(2')-бензамидразону (XXXIII)], выход 0,7 г; дихлоргидрат, т. пл. 212 (разл., из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.). Окисление XXXIII аналогично VIII дает IV, выход 47%, т. пл. 167° (из сп.). Из 70 мг IV и 100 мг IX в 350 мл XXVI получен XIII, выход 79%, т. разл. >400° при восстановлении  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  в р-ре  $\text{NaHCO}_3$  образуется радикал оливково-зеленого цвета. 8 г хлоргидрата VI в 50 мл HCl (к-та) диазотируют и сочетают с Na-соединением из 2,5 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  и получают метилнитроформальдегид-[2-нитрофенил(2')-гидразон] (XXXIV), выход 63%, т. пл. 126° (из сп.). Гидрированием XXXIV на скелетном Ni в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают хлоргидрат XVIII, выход 96%, т. пл. основания XVIII 161°. Аналогично XXXIV из VI и  $\alpha$ -нафтилнитрометана получают 1-нафтилнитроформальдегид-[2-нитрофенил(2')-гидразон] (XXXV), выход 60%, т. пл. 124° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Гидрированием аналогично VII из XXXV получают XIX, выход 76% дихлоргидрат, т. пл. 190° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.). Из 22 г XX гидрированием на скелетном Ni в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и последующим пропусканием HCl (газ) получают лигдихлорид XXI, выход 71%, т. пл. 185° (разл., из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). XXI окислением  $\text{O}_2$  (воздух) превращен в XXII, выход 60%, т. пл. 118 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 2,4 г XX в 30 мл 3 н. NaOH встряхивают с 8 г Zn-пыли, получают XXII, выход 16%. Из р-ра 2 г XXII в разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  после долгого стояния и нейтр-ции выделяется XXIII, выход 80%, т. пл. 123° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Диазотированием 55,2 г хлоргидрата о-нитроанилина и сочетанием в нейтр. р-ре с  $\alpha$ -ти-ни-рометаннатрием получают XXIV, выход 16%, из XXIV гидрированием, а также восстановлением Zn в NaOH получают XXV, т. пл. 74—75°. Н. П. 71742. Получение замещенных гидразинон. II. Получение 3-пиридилгидразина через фототропный N-(3-пиридил)-сиднон. Даянь, Хансбергер (The preparation of substituted hydrazines. II. 3-pyridylhydrazine

via the phototropic N-(3-pyridyl)-sydnone. Tien Jack M., Hunsberger I. Moyer, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6604—6607 (англ.)

Сообщены новые данные (см. Сообщение I, РЖХим, 1955, 34519; 1956, 755) о синтезе 3-пиридилгидразина (I) через N-(3-пиридил)-сиднон (II) и об общем значении этого метода для синтеза монозамещ. гидразинон из первичных аминов. N-(3-пиридил)-глицин (III), являющийся исходным в-вом для II, синтезирован каталитич. гидрированием смеси 3-аминопиридина (IV) и этилового эфира гликоксимовой к-ты (V), что, по-видимому, может служить общим методом для получения N-замещ. глициновых соединений. К 0,011 моля IV в 5 мл воды прибавляют при взбалтывании 0,0059 моля V и оставляют на 2 часа; получают этиловый эфир бис-(3-пиридиламино)-уксусной к-ты (VI), выход 23%, т. пл. 130—131° (из сп. осажден водой). Р-р 0,011 моля VI в 10 мл 6 н. HCl (к-ты) гидрируют над Pd/C, фильтруют, обрабатывают 20%-ным NaOH, извлекают эфиром; из эфирной вытяжки выделяют IV (выход 64%); в щел. р-ре содержится Na-соль III. Смесь 0,010 моля IV, 5 мл воды, 0,010 моля V и 6 мл конц. HCl гидрируют над 0,15 г 4%-ного Pd/C при 29°, фильтруют, упаривают досуха, остаток растворяют в 10 мл конц. HCl; получают хлоргидрат III (VII), выход 90%, т. пл. 223—225°. Р-р VII в  $\text{CH}_3\text{OH}$  насыщают HCl (газом), по охлаждению разбавляют эфиром, получают хлоргидрат метилового эфира III, выход 90%, т. пл. 147—148° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К р-ру 0,0386 моля VII в 58 мл воды при т-ре <0° прибавляют за несколько минут 0,0420 моля  $\text{NaNO}_2$ ; получают N-нитрозо-N-(пиридил-3)-глицин (VIII), выход ~85%, т. пл. 158—159°. Смесь 0,0505 моля VIII и 100 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  нагревают 30 мин. при 95—105°, упаривают в вакууме под  $\text{N}_2$ , остаток обрабатывают 10—12 мл разб. (1:3) спирта; получают II, выход 76%, т. пл. 120,3—121,9° (испр.; разл., из воды). Р-р II в разб. (1:2) HCl нагревают при ~100° до прекращения выделения газа, подщелачивают 20%-ным NaOH, экстрагируют эфиром (25 мл  $\times$  3); получают I, выход 18%, т. пл. 52,5—54,5°. Смесь 0,058 г I, 0,075 г ацетофенона (IX) и 4 мл спирта кипятят 5 час., отгоняют спирт, остаток промывают эфиром; получают 3-пиридилгидразон IX, т. пл. 151—152,5° (испр.; из 70%-ного сп.). 0,0030 моля II обрабатывают 3 мл конц. HCl при ~20°, подщелачивают 20%-ным NaOH, насыщают твердым  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , повторно извлекают эфиром (по 25 мл), эфирный р-р обрабатывают 30 мл 10%-ного р-ра  $(\text{COOH})_2$  в спирте; получают диоксалат I, выход 89%, т. пл. 225—227,5° (из 50%-ного сп.). Диоксалат получен также аналогичным образом из VIII (без выделения II) и действием  $(\text{COOH})_2$  на I, синтезированный восстановлением диазотированного IV. Бесцветный II, в отличие от негетероциклич. производных сиднона, на прямом солнечном свете быстро становится синим. В темноте синяя модификация переходит в бесцветную (медленно при ~20° и очень быстро при 80°). ИК-спектры идентичны. А. Г.

71743. Новые эфиры карбаминной кислоты местно-анестезирующего действия. 3. Производные 1-окси-2-хлор-4-аминобензола. Наже, Шабрие, Джу-джелли (Nouveaux carbamates doués d'activité anesthésique locale. 3-e mémoire. Dérivés de l'oxy-1-chloro-2-amino-4-benzène. Najer Henry, Chabrier Pierre, Guidicelli René), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 106—108 (франц.)

С целью исследования влияния Cl, связанного с ароматич. ядром, на физиологич. активность производных п-аминофенола синтезированы хлоргидраты этилового (а), n-пропилового (б), n-бутилового (в), n-амилового (г), n-гексилового (д), n-гептилового (е), бензилового (ж) и  $\beta$ -фенилэтилового (з) эфиров 1-морфолиноэтокси-2-хлорфенилкарбаминной-4 к-ты (I), для чего взаимодействием 2-хлор-4-нитрофенола (II) и хлористого морфолиноэтила (III) в присутствии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  получен 1-морфолиноэтокси-2-хлор-4-нитробензол (IV), восстановленный в амин (V),

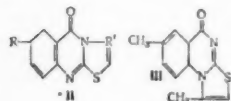


при р-ции которого с соответствующими эфирами хлормуравьиной к-ты образуется I. Местно-анестезирующая активность Iв — приблизительно равна активности хлоргидрата кокаина (VI); активность Iв в 10 раз выше активности VI. К 0,035 моля II, т. пл. 111°, в р-ре  $C_2H_5OH$  (из 1,95 г Na в 120 мл сп.) добавляют 0,085 моля III, смесь кипятят 75 мин. и получают IV, выход 75%, т. пл. 116° (из сп.). 0,033 моля IV в 200 мл абс. спирта гидрируют при 80 ат над 4 г 5%-ного Pd/C и выделяют V, выход 77,5%, т. кип. 195—196°/1 мм. К охлаждаемому р-ру 0,015 моля  $ClCOOC_2H_5$  в 25 мл метилэтилкетона (VII) постепенно приливают 0,015 моля V в 25 мл VII, смесь оставляют на 20 час. при 20° и отделяют Ia, выход 86%, т. пл. 156° (из абс. сп.); аналогично получают I (указаны выход в % и т. пл. в °C): б, 83, 155; в, 88, 144; г, 90, 164; д, 76, 152; е, 69, 138; ж, 78, 183; з, 100, 176. Д. В.

**71744. Производные тиопегана. Часть VII. Сачдев, Наранг** (Thiopegan derivatives. Part VII. Sachdev H. S., Narang K. S.), Z. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 10, 631—632 (англ.)

С целью изучения терапевтич. активности синтезированы путем конденсации антралиновой к-ты (I) или 5-метилантралиновой к-ты с  $ClC=NC(R')=CHS$  про-

изводные 10, 11-тиопегана (II). II ( $R=R'=CH_3$ ) идентично изомеру с т. пл. 180—181°, полученному из  $ClCH_2COCH_3$  и 2-карбэтокси-4-метилфенилмочевины (РЖХим, 1956, 3932). Другой изомер с т. пл. 307—308° поэтому должен иметь строение (III). Смесь 1,19 г I и 2 г 2-хлор-4-(п-хлорфенил)-тиазола нагревают 1,5 часа при 180° (р-ция начинается при 165°). Прибавляют 10 мл спирта, нагревают, подщелачивают  $NaHCO_3$ , вы-



ход II ( $R=H$ ,  $R'=n-C_6H_4$ ) 0,5 г, т. пл. 235—236° (из сп.). Аналогично получены следующие II (перечисляются  $R$ ,  $R'$ , выход в %, т. пл. в °C (из разб. сп.)): H,  $C_6H_5$ , 14, 214—215; H,  $n-BrC_6H_4$ , 9,3, 239—240; H,  $n-CH_3C_6H_4$ , 15,9, 195—196;  $CH_3$ ,  $CH_3$ , 54,5, 180—181 (р-цию проводят при 140—145°);  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ , 14,3, 197—198;  $CH_3$ ,  $n-C_6H_4$ , 24,6, 219;  $CH_3$ ,  $n-BrC_6H_4$ , 26,5, 228—229 (разл.; смокает при 215°);  $CH_3$ ,  $n-CH_3C_6H_4$ , 24, 194—195;  $CH_3$ ,  $n-CH_3OC_6H_4$ , 2, 165. Часть VI см. РЖХим, 1956, 54486. Е. К.

**71745. Реакция Манниха в ряду тиазола. Михайлов Б. М., Платова И. К., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 491—493**

Осуществлена в ряду тиазола р-ция Манниха. При взаимодействии 2,4-диметилтиазола (I), параформальдегида (II) и  $(CH_3)_2NH$  в присутствии HCl (к-ты) получают 4-метил-2-β-(диметиламино)-этилтиазол (III) и 4-метил-2-ди-(диметиламинометил)-метилтиазол (IV). Конденсация I и II с  $(C_2H_5)_2NH$  приводит к 4-метил-2-β-(диэтиламино)-этилтиазолу (V). О строении III, IV, V судят по р-ции I с  $C_6H_5CHO$ : образование при этом 2-стирил-4-метилтиазола указывает на большую склонность к р-циям с карбонильными соединениями  $CH_3$ -группы в положении 2. Смесь 34 г I, 24,6 г  $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ , 13,5 г II, 100 мл абс. спирта и 3 мл конц. HCl кипятят 12 час., отгоняют р-ритель, I извлекают эфиром, остаток растворяют в 20 мл воды, насыщают  $K_2CO_3$  и извлекают  $CHCl_3$  III, выход 31% (считая на вошедший в р-цию I), т. кип. 90—92°/3 мм; пикрат, т. пл. 105—105,5 (из сп.); и IV, выход 9,4%, т. кип. 98—100°/3 мм; подметалит, т. пл. 208—203°; пикрат, т. пл. 150—151,5°. В аналогичных условиях из 34 г I, 33 г  $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$  и 13,5 г II получают V, выход 3 г, т. кип. 96—97°/2 мм. М. К.

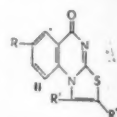
**71746. Производные тиопегана. Часть VIII. Барина, Сачдев, Наранг** (Thiopegan derivatives. Part VIII. Bariana D. S., Sachdev H. S.,

Narang K. S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 10, 644—646 (англ.)

С целью изучения терапевтич. активности синтезированы путем конденсации хлоргидрата этилового эфира 5-хлорантралиновой к-ты (I) с α-тиоцианкетонами 6-хлор-9,10-тиопеганы (II). Кроме того, ряд 9,10-тиопеганов получен описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 3932). 50 г 5-хлорантралиновой к-ты (Ia), 200 мл абс. спирта и 30 мл конц.  $H_2SO_4$  кипятят 8 час, отгоняют спирт, подщелачивают  $Na_2CO_3$  и извлекают эфиром; вытяжки обрабатывают сухим HCl, осаждают 58 г I, т. пл. 148° (из ацетона). Подщелачиванием I выделяют этиловый эфир Ia, т. пл. 82° (из разб. сп.). II ( $R=Cl$ ) получают кипячением спир. р-ров эквивалентных кол-в I и α-тиоцианкетон в течение 6 час. Осадок отделяют, основание выделяют подщелачиванием. В случае конденсации I с тиоцианкетон (III), наряду с II образуется линейный изомер (т. пл. 160°), строение которого доказывается образованием при конденсации Ia с 2-хлор-4-метилтиазолом. II ( $R=H$ ) получают кипячением спир. р-ров этилового эфира 2-тиомочевинбензойной к-ты и эквивалентных кол-в ω, 4-дихлорометилфенона (IV), α-хлорбензоина (V) и ω-хлорометилфенона (VI) в течение 10—12 час. В случае IV продукт осаждают при р-ции, в случае V продукт осаждают эфиром, в случае VI р-ритель отгоняют. Основание II выделяют подщелачиванием. Синтезированы II (перечисляются исходный кетон,  $R$ ,  $R'$ ,  $R''$ , выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): IV, H,  $n-C_6H_4Br$ , H, 70, 263, сп.; V, H,  $C_6H_5$ ,  $C_6H_5$ , 35, 176—177, сп.; VI, H,  $C_6H_5(OH)_2$ , H, 9,0 (или 90?), 315,  $CH_3COOH$ ; III, Cl,  $CH_3$ , H, 15, 315,  $CH_3COOH$  (и изомер с т. пл. 160° из сп., выход 42%);  $CH_3COCH_2CH_2SCN$ , Cl,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , 70, 227—228°, сп.;  $NCSCH_2COC_6H_4CH_3$ , Cl,  $C_6H_5$ , H, 77, 320, сп.;  $NCSCH_2COC_6H_4CH_3$ , Cl,  $C_6H_4CH_3$ , H, 68, 315, сп.;  $NCSCH_2COC_6H_4OCH_3$ , Cl,  $C_6H_4OCH_3$ , H, 70, 310, сп.;  $NCSCH_2COC_6H_4Cl$ , Cl,  $C_6H_4Cl$ , H, 60, 340,  $CH_3COOH$ ;  $NCSCH_2COC_6H_4Br$ , Cl,  $C_6H_4Br$ , H, 70, 352,  $CH_3COOH$ . Е. К.

**71747. Конденсации с помощью натрия. XXXVIII. Металлирование *трет*-бутилбензола амилнатрием и действие ассоциированных солей. Мортон, Клафф, Коллинс** (Condensations by sodium. XXXVIII. The metalation of *tert*-butylbenzene by amylsodium and the effects of associated salts. Morton Avery A., Clafl Chester E. Jr., Collins Frances W.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 4, 428—439 (англ.)

*Трет*-бутилбензол (I) металлируется  $C_5H_{11}Na$  (II) при 15—20° преимущественно в пара-положение, после карбонизации выход *трет*-бутилбензойных к-т (III) 4—10%, пара-изомер составляет 76—97%. При 60° происходит диметаллирование I в 3,5-положения, после карбонизации образуется 5-*трет*-бутилизифталевая к-та (IV). Общий выход металлированного продукта 7—8%, из которых диметаллированный продукт составляет 30—33%. Добавление алкоголятов Na, особенно третичных, увеличивает кол-во металлированных продуктов (при 15—20°, выход III 13—46%, при 60° — 33—69%) и благоприятствует диметаллированию (при 60° 34—41% общего выхода металлированных продуктов). Алкоголяты К действуют сильнее, чем Na: при 20° выход III 12—64%, при этом выход пара-изомера снижается до 29—58 и 70% в присутствии  $n-C_5H_{11}OK$ , при 60° общий выход металлированных продуктов 56—58%, из них диметаллированного 37—56%. Циклогексанолят (V) и циклопентанолят Na снижают выход диметаллированного продукта до 11—18%. Добавка N- или S-содержащих соединений —  $NaNHCH(CH_3)_2$ ,  $NaNCSH_3$ ,  $NaSCH(CH_3)_2$  или  $NaSCH(CH_3)_2$  — приводит к потере II. Изменение ско-



рости перемешивания, т-ры и конц-ии при металлизации I влияют одинаково, как в присутствии V, так и в присутствии *трет*-амилата Na (VI). При добавлении смеси V и VI выход диметаллированного продукта увеличивается с увеличением кол-ва VI и достигает максимума для чистого VI (28%); с V выход диметаллированного продукта 8% при приблизительно равном общем выходе (58; 62%); при этом отношение м-к л-для III 1,3 и 1,4 соответственно. Механизм р-ции подробно обсуждался с точки зрения бирадикального переходного состояния. II получают из 0,5 моля  $C_6H_{11}Cl$  и 1 г-атома Na при  $-10^\circ$ , затем добавляют 0,2 моля спирта и потом 0,3 моля I при моно- и 0,15 моля I при диметаллировании; перемешивают 5 час. при 15 или  $20^\circ$ . К-ты разделялись кристаллизацией, капроновая к-та отгонялась в вакууме. Отношение м- и л- III определялось по ИК-спектрам. м-III, т. пл.  $127-127,5^\circ$ ; л-III, т. пл.  $167,0^\circ$ ; диметилловый эфир IV, т. пл.  $94,2-95,7^\circ$ . Сообщение XXXVII см. РЖХим, 1956, 39603. Э. П.

71748. О некоторых реакциях фенола с магнием и литий-органическими соединениями. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Материкова Р. Б., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 6, 988-992

Показано, что в-во, образующееся при взаимодействии  $C_6H_5MgBr$  (I) с фенолом (II), представляет собой не комплекс II с I (С. г. Acad. sci., 1903, 148, 161), а комплекс основной магниевой соли и  $MgBr_2$  с II. Предполагается следующий состав  $MgBr_2 \cdot MgBrOH \cdot 2C_6H_5O \cdot (C_6H_5)_2O$ . Анализ осадка резко не соответствует ф-ле, данной Леруа  $C_6H_5MgBr \cdot C_6H_5O$ . При разложении водой  $C_6H_5$  не обнаружен. Бензофенон вытесняет II из комплекса, при этом не образуется трифенилкарбинол. Бензил (III) также вытесняет II из комплекса, при этом не получается дифенилбензоилкарбинол, а выделяется бензиловый к-та. Бензиловая перегруппировка идет и при действии на III основной магниевой соли  $MgBr_2 \cdot MgBrOH \cdot 2(C_6H_5)_2O$  (IV). Если IV обработать II, то образуется комплекс, по свойствам идентичный полученному из I и II. При проведении р-ции I со II под азотом комплекс образуется в незначительном кол-ве; при стоянии реакционной смеси в атмосфере воздуха осадок комплексной соли увеличивается. Показано, что литийорганич. соединения  $(C_6H_5Li)$  и  $n-C_4H_9Li$  в отличие от магниорганич. соединений легко реагируют с II, давая с 70%-ным выходом соответствующие третичные спирты. Фенилфенхиловый спирт, т. кип.  $167-168^\circ/14$  мм; *n*-толилфенхиловый спирт, т. кип.  $177^\circ/15$  мм, т. пл.  $47-52^\circ$ . В. С.

71749. Меркурирование производных 2-арилминотиазолидонов-4. Мохатра, Раут (Mercured derivatives of 2-arylmino-4-thiazolidones. Mohapatra G. N., Raut M. K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 11, 715-718 (англ.)

Описано меркурирование с помощью  $(CH_3COO)_2Hg$  (I) 15 замещ. 2-арилминотиазолидонов-4 (II). Меркурирование идет в бензоальное ядро. Исследована бактерицидная активность полученных в-в. К спирт. р-ру 1 г 2-фенилминотиазолидона-4 добавлены воды.  $CH_3COOH$  и 2 г I в 30 мл воды. Через 12 час. осадок отделен, промыт горячей водой, спиртом и разб.  $CH_3COOH$ . Выход 2-п-ацетоксимеркурифенилминотиазолидона-4 70%, т. пл.  $220^\circ$ ; 2-п-хлормеркурифенилминотиазолидон-4, т. пл.  $345^\circ$ ; 2-п-броммеркурифенилминотиазолидон-4, т. пл.  $280^\circ$ . Аналогично получены другие меркурированные II. Приведены выход в % и т. пл. в  $^\circ C$  для ацетокс-, хлор- и бромпроизводных: *o*- $C_6H_4$ , 75, 185; 72, 315; 67, 350; *m*- $(CH_3)_2C_6H_3$ , 78, 102; 78, 350; 65, 276; *p*- $(CH_3)_2C_6H_3$ , 80, 211; 73, 260; 69, 350; *o*- $NO_2C_6H_3$ , 65, 220; 55, 195; 50, 350; *m*- $NO_2C_6H_3$ , 60, 190; 59, 212; 55, 165; *p*- $NO_2C_6H_3$ , 68, 206; 63, 242; 57, 198; *o*- $ClC_6H_3$ , 75, 207; 75, 350; 71, 180; *m*- $ClC_6H_3$ , 70, 178; 80, 180; 76, 260; *p*- $ClC_6H_3$ , 80, 190; 78, 170; 80, 350; *o*- $HOCOC_6H_3$ , 50, 240; 56, 345; 55, 350; *m*- $HOCOC_6H_3$ , 55, 263; 60, 280; 58, 278; *p*- $HOCOC_6H_3$ ,

58, 350; 63, 290; 60, 290;  $\alpha$ - $C_{10}H_6$ , 80, 170; 90, 325; 85, 323;  $\beta$ - $C_{10}H_6$ , 85, 226; 85, 257; 91, 335. И. Б.

71750. О реакции некоторых замещенных мочевины с сулемой. Гизицкий, Реппель (Über die Reaktion einiger Substitutionsprodukte des Harnstoffs mit Quecksilber-2-chlorid. Gizycki F. v., Reppel L.), Arch. Pharmazie. 1956, 289/61, № 1, 33-38 (нем.)

Спирт. р-ры N,N-дифенилмочевины, трифенилмочевины,  $[(C_6H_5)_2N]CO$ ,  $(C_6H_5)_2NCON(C_6H_5)_2$ ,  $(C_6H_5)(C_6H_5)_2NCON(C_6H_5)_2$  и  $(C_6H_5)_3N$  не взаимодействуют с водн. р-ром  $H_2Cl_2$  (I).  $C_6H_5NH_2$ ,  $(C_6H_5)_2NH$  и  $(C_6H_5)_3N$  образуют с  $H_2Cl_2$  в-ва непостоянного состава.  $C_6H_5(C_6H_5)_2NCONH$  (II),  $(C_6H_5)_2NCONHC_6H_5$  (III),  $C_6H_5(C_6H_5)_2NCONHC_6H_5$  (IV) и этиланилин (V) образуют в тех же условиях с I кристаллич. соединения; предпологают, что последние являются комплексными соединениями типа  $H_2[OC(NH)NRR']Cl_2$ . Фенилмочевина (VI) взаимодействует с I в кипящей воде и ацетоне. Все полученные производные испытаны на токсичность, дезинфицирующее и мочегонное действие. Суспензию 0,1 моля VI и 0,1 моля I в 300 мл воды кипятят 1 час. Осадок промывают водой и спиртом, т. разл.  $(C_6H_5NH_2)_2(C_6H_5)_2 \sim 200^\circ$ , не дает р-ции на ион ртути. 0,1 М р-ры VI и I в ацетоне перемешивают и нагревают на водяной бане, испаряют ацетон, получают  $H_2[OC(NH)NHC_6H_5]Cl_2$  т. субл.  $126-130^\circ$ , т. пл.  $134-135^\circ$ , и  $H_2[OC(NH)NHC_6H_5]Cl_2$ , т. субл.  $99-103^\circ$ , т. пл.  $110-122^\circ$ . К 0,1 моля I в 100 мл воды добавляют при перемешивании 0,1 моля I в 500 мл воды. Выход  $H_2[OC(NH)N(C_6H_5)_2]Cl_2$  85%, т. пл.  $91-92^\circ$  (испр., из сп.). 0,1 моля III в 100 мл спирта и водн. р-р 0,1 моля I дают  $H_2[OC(NHC_6H_5)_2N(C_6H_5)_2]Cl_2$ , т. пл.  $167-158^\circ$  (испр., из сп.). Аналогично IV дает  $H_2[OC(NHC_6H_5)_2N(C_6H_5)_2]Cl_2$  т. пл.  $151-152^\circ$  (испр., из сп.). 0,1 моля V растворяют в HCl и перемешивают с 0,1 моля I в воде, т. пл.  $HCl \cdot NH(C_6H_5)_2C_6H_5H_2Cl_2$   $159-161^\circ$  (испр., из сп.). Э. У.

71751. Новые комплексные соли с мочевиной. Сарновский, Зыгадло, Сценская (Nowe sole kompleksowe z mocznikiem. Sarnowski M. Sciej, Zygaadlo Jan, Sciencka Irena), Roczn., chem., 1955, 29, № 4, 1139, 1140 (польск.; рез. англ.)

В связи с обнаруженным явлением повышения упругости пара над конц. водн. р-рами некоторых солей при добавлении к ним мочевины (I) (РЖХим, 1956, 46327) проведено выделение, путем упаривания трехкомпонентных р-ров при  $20^\circ$  над  $CaCl_2$ , следующих комплексных солей (приводится ф-ла и моляр. соотношения неорганич. соли и I, при которых наблюдалось образование комплексов) I:  $LiBr \cdot H_2O$ , 1 : 0,7 и 1 : 1,5; 2 I-LiJ, 1 : 1 и 1 : 2,5; 2 I  $\times$   $LiNO_3$  1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3; I-Cd $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , 1 : 0,5 и 1 : 1; 4 I-Cd $(NO_3)_2 \cdot 2$  : 1 : 4 и 1 : 6; 4 I-Mn $(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , 1 : 1, 1 : 4 и 1 : 6; 2 I-Mg $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4. Предполагается, что существует связь между наблюдаемым «антираулевским» поведением описанных р-ров и возможностью образования в них комплексных или двойных солей. Т. А.

71752. Опыты получения оптически активных борорганических соединений. III. Об эфирах арил-алкилборных кислот. Тушселя (Versuche zur Darstellung optisch aktiver bororganischer Verbindungen. III. Über Ester der Aryl-alkylborsäuren. Torssell K.), Acta chem. scand., 1955, 9, № 2, 242-245 (нем.)

Изучено взаимодействие эфиров фенилборной к-ты с алкилмагнийбромидами. Из продуктов взаимодействия  $C_6H_5MgBr$  (I) с  $C_6H_5B$  (*o*- $OC_6H_4$ )<sub>2</sub> (II) (молярное соотношение 2:1) выделен не  $C_6H_5B$  (*m*- $C_6H_4$ )<sub>2</sub>, а продукты его диспропорционирования —  $(C_6H_5)_2B$  (III) и  $(C_6H_5)_3B$  (IV). Аналогично из  $C_6H_5MgBr$  (V) и  $C_6H_5B$  (*o*- $OC_6H_4$ )<sub>2</sub> (VI) был получен лишь  $(C_6H_5)_3B$  (VII). При взаимодействии VI с V и II с  $CH_3MgBr$  (VIII) (молярное соотношение 1:1) были получены  $(C_6H_5)(C_6H_4)B$  (*o*- $OC_6H_4$ )<sub>2</sub>

(IX) и  $(C_6H_5)_3B(n-OC_3H_7)$  (X). К 7,3 г II в 5 мл абс. эфира добавлено при охлаждении 75 мл 1,1 М р-ра I. После 30 мин. кипячения реакционная смесь гидролизована водой и эфир удален. Получено 88% III, т. кип. 51—53°/10 мм. Остаток представляет собой IV. В тех же условиях из продуктов взаимодействия 11,1 г VI со 100 мл 1,02 М р-ра V выделено борорганич. в-во, кипящее ниже  $n-C_4H_9OH$  (XI), которое автор считает VII. К 9,5 г VI добавлено при встряхивании при —60— —65° 41 мл 1,02 М р-ра V, после чего реакционная смесь медленно нагрета до 20°. Продукты р-ции гидролизуются разб.  $H_2SO_4$ , остаток после отгонки эфира от эфирной вытяжки проэтерифицирован XI. Выход IX 58%, т. кип. 110—111°/9 мм,  $n_D^{25} 1,4864$ ,  $d_4^{25} 0,8940$ . Аналогично из II и VIII получен X, т. кип. 87—89°/9 мм,  $n_D^{25} 1,4880$ ,  $d_4^{25} 0,8985$ . Гидролизом X получена фенилметилборная к-та — бесцветная жидкость, летучая с водяным паром. 2,5 г X смешаны с 15 мл VIII (избыток 7%). После обычной обработки продуктов р-ции получен IV и самовоспламеняющееся на воздухе в-во (т. кип.  $(C_6H_5)_3B$  —20°). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 29052. В. В.

**71753. Борорганические соединения. II. Получение некоторых ароматических боратов и ацетата бора.** Ахмад, Хейдар, Кхундакар (Organo-boron compounds. II. Preparation of some aromatic borates from boron acetate. Ahmad Tofael, Haider S. Z., Khundakar M. H., J. Appl. Chem., 1954, 4, № 10, 543—546 (англ.))

При сплавлении фенолов или ароматич. к-т (Ф или К) с  $BiOCH_3$  (3:1 в молях) и отгонке образующейся  $CH_3COOH$  в вакууме (30—40 мм) получены следующие бораты (перечисляются Ф или К, выход в %, т. пл. в °C): фенол, 79,4, 50; β-нафтол, 10, 115; бензойная к-та, 87, 145. В случае в-в, неустойчивых к нагреванию, р-ция проводилась в р-ре (перечисляются Ф или К, р-ритель, выход в %, т. пл. в °C): α-нафтол, бензол, 59,3, 85; β-нафтол, бензол, 25,7, 115,5; салициловая к-та, эфир, 95, 258—9 (в ацетоне выход 20%). Р-ция в случае салициловой к-ты идет по гидроксильной группе. Провести р-цию с фталевой и янтарной к-тами этими методами не удалось. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 7503. В. Ф.

**71754. Борорганические соединения. VI. Получение гетероциклических борорганических соединений.** Летсингер, Скуг (Organoboron compounds. VI. Preparation of a heterocyclic organoboron compounds. Lettinger Robert L., Skoog Ivan H., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5176—5177 (англ.))

Описан синтез аминоктилового эфира  $ROCH_2CH_2NH_2$  (I) и ангидрида (II) оксидигидридибензоборепина  $R_2O$ . При —70°  $o,o'$ -дифенилдибензил (III) реагирует с  $(iso-C_4H_9O)_2B$  (IV). В результате гидролиза, этерификации и обработки продуктов р-ции  $HOCH_2CH_2NH_2$  (V) выделен I, превращенный затем в II. Из 3,35 моля  $o$ -бром- $\alpha$ -толуола и 3,35 моля  $BBr_3$  получено 59%  $o$ -бромбензилбромида (VI), т. кип. 127—133°/15 мм. К 1,97 моля VI в 500 мл эфира добавлено 0,945 моля  $C_6H_5Li$ . После гидролиза, перегонки и кристаллизации из спирта получено 60%  $o,o'$ -дифенилдибензила (VII), т. пл. 83°. Р-р III (из 0,294 моля VII, 0,632 моля  $C_6H_5Li$  и 1100 мл эф.) добавлен при —70° к р-ру 0,294 моля IV в 700 мл эфира. После гидролиза и этерификации выделены фракции: (а) 7,07 г, т. кип. 131—157°/2 мм; (б) 41,23 г, т. кип. 157—166°/2 мм; (в) 18,30 г, т. кип. 166—200°/2 мм. Фракции б и в обработаны V. Выход I 42%, т. пл. 195—196° (из водн. сп.). 0,5 г I растворены в смеси 10 мл спирта и 10 мл 6 н. HCl. Продукт гидролиза осажден 30 мл 1 н. HCl и высушен в вакууме при 40°. Выход II 96%, т. пл. 145—146°. К 0,4 г I в 30 мл  $CH_3COOH$  добавлен р-р 5 мл  $BBr_3$  в 20 мл воды. После удаления избытка  $BBr_3$  из разб. р-ра выделено 92,5%



В. В. VII. Р-р 0,4 г I в 10 мл  $CH_3COOH$  и 5 мл воды смешан с 10 мл 30%-ного р-ра  $H_2O_2$ . Из охлажд. разб. р-ра выделено 65%  $o,o'$ -диоксидидибензила, т. пл. 114—115°. После 2 час. нагревания 0,6127 г II при 280—320° с 0,47 г Pd/C в атмосфере  $CO_2$  получено 0,142 г дибензила (VIII), т. пл. 49—50°. Из VIII и 1,3,5-тринитробензола (IX) получен продукт присоединения (X), т. пл. 102°. В результате кипячения (4 часа) 0,063 г II с 0,36 г  $ZnCl_2$  в 5 мл воды с последующей обработкой продуктов р-ции IX получен X, т. пл. 102°. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 43211. В. В.

**71755. Исследования в области синтеза и превращений кремнийорганических соединений. II. Синтез изопропил-, изобутил-, третичнобутил- и  $n$ -бутилпропилтриметилсиланацеталей.** Шихиев И. А., Докл. АН АЗССР, 1955, 11, № 4 243—248 (рез. азерб.)

Взаимодействием простых виниловых эфиров с  $\gamma$ -оксипропилтриметилсиланом синтезированы кремнийорганич. ацетали:  $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OH + CH_2 = CHOR \rightarrow CH_3CH(OR)OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$ , где:  $n-C_4H_9$  (I),  $R$ - $iso-C_3H_7$  (II),  $iso-C_4H_9$  (III);  $трет-C_4H_9$  (IV). К смеси 0,1 моля  $\gamma$ -оксипропилтриметилсилана и 0,1 моля винилбутилового эфира при постоянном перемешивании добавлялось 0,007 г HCl, затем смесь в течение 5 мин. нагревалась до 80° и оставлялась на 12 час. После нейтр-ции поташом и фракционирования выход I, 68,2%, т. кип. 102°/10 мм,  $n_D^{20} 1,4253$ ,  $d_4^{20} 0,8420$ . Аналогично получены II, т. кип. 95—96°/19 мм,  $n_D^{20} 1,4202$ ,  $d_4^{20} 0,8394$ ; III, т. кип. 100—101°/13 мм,  $n_D^{20} 1,4240$ ,  $d_4^{20} 0,8409$ ; IV, т. кип. 94—95°/8 мм,  $n_D^{20} 1,4258$ ,  $d_4^{20} 0,8432$ . Строение I доказано синтезом его косвенным путем из  $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OCH = CH_2$  и  $C_4H_9OH$ . Сообщение I см. РЖХим, 1956, 61593. Н. К.

**71756. Химия кремнийорганических соединений. Часть 37. Новые внутримолекулярные перегруппировки  $\alpha$ -хлоралкилсиланов.** Соммер, Байли, Гулд, Уитмор (New intramolecular rearrangements of  $\alpha$ -chloroalkylsilicon compounds. Organosilicon chemistry. Part 37. Sommer Leo H., Bailey, Donald L., Gould Jack R., Whitmore Frank C., J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 3, 801—803 (англ.))

Изучены внутримолекулярные перегруппировки  $\alpha$ -хлоралкилсиланов:  $\alpha$ -хлорэтилтриметилсилана (I),  $\alpha$ -хлорэтилдидиэтилхлорсилана (II) и  $\alpha$ -хлорэтилтриэтилсилана (III), происходящие при взаимодействии этих соединений с  $AlCl_3$  и связанные с переходом алкильной группы от атома Si к атому C. Для I и III предложен следующий механизм р-ции:  $R_2SiClCH(R)CH_3 \xrightarrow{\alpha} R_2Si(R)CHClCH_3$  ( $R = CH_3, C_2H_5$ )  $\xrightarrow{\beta} R_2SiCl + CH_2 = CH_2$ . При р-ции  $\alpha$  механизм перегруппировки I и III аналогичен ранее описанному для хлорметилтриметилсилана (IV) (см. предыдущую часть, РЖХим, 1956, 61595). При р-ции  $\beta$  наблюдается выделение этилена за счет имеющейся в случаях I и III возможности для перехода  $H_2$  от  $\beta$ -к  $\alpha$ -C-атому (отличие от IV). К 0,5 г безводн.  $AlCl_3$  добавляют за 5 час. 0,67 моля I; выделяющиеся газообразные продукты поглощают бромом; на протяжении всего времени добавления I вводят отдельными порциями 8,5 г  $AlCl_3$  (по 1 г), конц-ию р-ции определяют по прекращении выделения газов от добавления новой порции  $AlCl_3$ , смесь нагревают и фракционируют, получают триметилхлорсилан (V), выход 58%, т. кип. 56,9°/738 мм,  $n_D^{20} 1,3880$ ; изопропидиметилхлорсилан (VI), выход 14%, т. кип. 109,8—110°/738 мм,  $n_D^{20} 1,4158$ ; с  $CH_3MgBr$  VI дает изопропилтриметилсилан (VII), выход 75%, т. кип. 87°/737 мм,  $n_D^{20} 1,3960$ ,  $d_4^{20} 0,7083$ . Из продуктов р-ции с  $BBr_3$  получают бромистый этилен (VIII), выход 54%, т. кип. 130°/738 мм,  $n_D^{20} 1,5385$ . Для получения III 2,78 моля тетраэтилсилана (IX) подвергают

хлорид  
ствин  
ра, вы  
 $d_4^{20} 0,9$   
нин (I)  
выдел  
Смесь  
новый  
т. кип  
бутыл  
91°/33  
ным с  
(XII)  
 $n_D^{20} D$   
триэт  
 $n_D^{20} D$   
перегр  
образ  
 $\rightarrow (C_2$   
за 2 ч  
как ок  
выход  
 $d_4^{20} 1,0$   
(XIV)  
проду  
дит по  
ной г  
зуюте  
ший  
(XVI)  
 $\rightarrow (CH$   
за 6  
столь  
р-ции  
и эти  
ти. X  
(XVII)  
XVII  
вращ  
71757  
39.  
три  
реак  
lic  
Е. в  
№  
Оп  
в пол  
стве  
куля  
=  
 $\rightarrow (C$   
 $1/2 H$   
р-ции  
полу  
119°/  
(8,2  
выде  
белос  
возго  
пилл  
т. к  
проп  
Посл  
был  
 $n_D^{20} D$   
прил  
даем  
ный  
перег



хлорированию при помощи 2,23 моля  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в присутствии перекиси бензоила (0,1 г) в качестве катализатора, выход III 64%, т. кип. 112°/58 мм,  $n_D^{20}$  1,4540,  $d_4^{20}$  0,9086. 0,22 моля III прибавляют при перемешивании (1 час) к смеси 150 мл пентана и 2 г безводн.  $\text{AlCl}_3$ , выделяющийся этилен переводят в VIII, выход 22%. Смесь перемешивают несколько часов, отделяют пентановый р-р и получают триэтилхлорсилан (XI), выход 37%, т. кип. 76—78°/78 мм,  $n_D^{20}$  1,4309,  $d_4^{20}$  0,8970, и втор-бутилдидиэтилхлорсилан (XII), выход 42%, т. кип. 90—91°/33 мм,  $n_D^{20}$  1,4451,  $d_4^{20}$  0,9028. XI получают встречным синтезом втор-бутиллития и дидиэтилхлорсилана (XII) в р-ре пентана, выход 68%, т. кип. 94—95°/41 мм,  $n_D^{20}$  1,4448,  $d_4^{20}$  0,9017; с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  XI дает втор-бутилтриэтилхлорсилан (XIII), выход 61%, т. кип. 190°/718 мм,  $n_D^{20}$  1,4423,  $d_4^{20}$  0,7927. Р-ция II с  $\text{AlCl}_3$  протекает без перегруппировки алкильной группы и сопровождается образованием XII и этилена  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiClCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 + \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ . 0,16 моля II прибавляют за 2 часа к 6 г безводн.  $\text{AlCl}_3$  и далее обрабатывают как описано для I, получают VIII, выход 64%, и XII, выход 75%, т. кип. 127—128°/734 мм,  $n_D^{20}$  1,4311,  $d_4^{20}$  1,0507. Взаимодействие дихлорметилтриметилсилана (XIV) с  $\text{AlCl}_3$  приводит к образованию аналогичных продуктов. По-видимому, в случае XIV вначале происходит перегруппировка, связанная с перемещением метильной группы от атома Si к C, в результате чего образуется  $\alpha$ -хлорэтилдиметилхлорсилан (XV), претерпевающий дальнейшие превращения в диметилдихлорсилан (XVI) и этилен:  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiCHClCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ . 0,80 моля XIV прибавляют за 6 час. к 4,5 г безводн.  $\text{AlCl}_3$ , р-ция протекает настолько энергично, что могут быть взрывы; продуктами р-ции являются XVI, выход 88%, т. кип. 69—70°/737 мм, и этилен (в виде VIII, выход 76%). Дихлорметилдиметилхлорсилан (XVII) и хлорметил-(диметил)-хлорсилан (XVIII) с  $\text{AlCl}_3$  не взаимодействуют. После обработки XVII и XVIII  $\text{AlCl}_3$  большая часть их (70—96%) возвращается в неизменном виде. Г. М.

**71757. Химия кремнийорганических соединений. Часть 39. Внутримолекулярная перегруппировка изопропенилтриметилсилана. Соммер, Эванс (Intramolecular rearrangement of isopropenyltrimethylsilane. Organosilicon chemistry. Part 39. Sommer Leo H., Evans F. J. J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 4, 1186—1187 (англ.))**

Описано превращение изопропенилтриметилсилана (I) в полусовновую трет-бутилдиметилсиланол (II) под действием конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Предполагается, что внутримолекулярная перегруппировка происходит по схеме:  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{CH}_3)_2\text{C}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{H} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . I был синтезирован следующим образом: при р-ции 10 молей  $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$  с 22 молями  $\text{SiCl}_4$  был получен изопропенилтрихлорсилан с выходом 46%, т. кип. 119°/736 мм. При действии на него (10,2 моля)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (8,2 моля) в присутствии 1 г перекиси бензоила были выделены:  $\alpha$ -хлоризопропенилтрихлорсилан (0,775 моля), белое воскообразное в-во с т. кип. 151°, дающее при возгонке кристаллы с т. пл. 109—110°, и  $\beta$ -хлоризопропенилтрихлорсилан (2,62 моля), бесцветная жидкость с т. кип. 164°, дающая после обработки хинолином изопропенилтрихлорсилан с выходом 76%, т. кип. 113°/736 мм. Последний (2 моля) после обработки  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  (7,5 моля) был превращен в I (1,46 моля) с т. кип. 82°/730 мм,  $n_D^{20}$  1,4061,  $d_4^{20}$  0,7168. Перегруппировка I производилась приливанием его (0,5 моля) в перемешиваемую и охлаждаемую льдом конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (475 мл) 30 мин. Полученный р-р вливали в воду (1400 мл) (2 часа) при сильном перемешивании. При этом выпадали белые кристаллы

II с т. пл. после сушки и сублимации 67—69°. II после дальнейшей обработки натрием и водой был превращен в трет-бутилдиметилсиланол (III) с выходом 43%, т. кип. 139°/739 мм,  $n_D^{20}$  1,4232—1,4236,  $d_4^{20}$  0,8398. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 40186. Б. Б.

**71758. Химия кремнийорганических соединений. Часть 40. Дальнейшее изучение кремнийорганических карбонильных соединений: дикетонов, кетонэфиров и циклических ненасыщенных кетонов. Соммер, Пайок (Further studies on silicon-containing carbonyl compounds: diketones, ketoesters and cyclic unsaturated ketones. Organosilicon chemistry. Part 40. Sommer Leo H., Ploch Richard P.). J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 6, 1606—1609 (англ.))**

Показано, что кремнийорганич. соединения, у которых Si отделен от CO-группы 2 атомами C, являются достаточно стойкими и с трудом расщепляются при действии как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов. Получены  $\beta$ -дикетоны,  $\gamma$ -кетонэфир, ненасыщ. пиразолон и производные фурана с использованием в качестве исходных продуктов этилового эф.  $\beta$ -триметилсилилпропионовой к-ты (I) и 5,5-диметил-5-силаксанона-2 (II). Последний получен взаимодействием  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$  с  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  в присутствии безводн.  $\text{FeCl}_3$  при —65°, выход 56%, т. кип. 81°/45 мм,  $n_D^{20}$  1,4222. При р-ции 0,6 моля этилацетата с 0,3 моля II и 0,6 моля  $\text{NaNH}_2$  в эфире получен 7,7-диметил-7-силаоктандион-2,4 (III), выход 69%, т. кип. 105°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4623,  $d_4^{20}$  0,9155. Из III и ацетата меди получено внутримолекулярное Si-производное, т. пл. 101—102°. III, полученный конденсацией I с ацетоном (выход 65%), дает такое же Si-производное. 2,2,10,10-тетраметил-2,10-дисилаундекандион-5,7 (IV) получен взаимодействием I с II в присутствии  $\text{NaNH}_2$ , выход 64,2%, т. кип. 148°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,4668,  $d_4^{20}$  0,8961, Si-производное, т. пл. 123,5—124,5°. Кислотные константы диссоциации III и IV равны 13,5 и 12,9. Р-цией 2,2 моля этилкарбоната с 1 молем II в присутствии  $\text{NaNH}_2$  (10 час.) выделен  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2 - \text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (V), выход 53%, т. кип. 126°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4392,  $d_4^{20}$  0,9465. Одновременно получен изомерный  $\alpha$ -(триметилсилилметил)-ацетоуксусный эф. (VI), выход 8,3%, т. кип. 106°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4405. С гидразингидратом V и VI дали 3-триметилсилилметилпирозолон-5, т. пл. 203—204°, и 4-триметилсилилметилпирозолон-5, т. пл. 247—248°, соответственно. Прибавлением 0,42 моля бромацетона к нагретому р-ру, полученному взаимодействием 0,406 моля V с 0,4 г атома металлич. Na, получен  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}_3$  (VII). Последний при кипячении с 8%-ной  $\text{NaOH}$  после окисления превращается в 2-триметилсилилметил-3-метилциклопентен-2-он-1, выход 39%, т. кип. 118°/21 мм, т. пл. 58—58,5° (из гексана).  $n_D^{20}$  1,4827, оксим, т. пл. 108—108,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При кипячении VII со смесью конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и воды получен этиловый эф. 2-( $\beta$ -триметилсилилэтил)-5-метилфуранкарбон-3-овой к-ты, выход 38%, т. кип. 90°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4695, и максим. абсорбции УФ-спектра при 257 мк. Взаимодействием 0,3 моля V с 0,33 моля метилвинилкетона в присутствии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  получено 9,2 г 9,9-диметил-9-силадекандиона-2,6 (VIII), т. пл. 49,5—50°; дает дисемикарбазон. VIII легко циклизуется под действием к-ты или основания. Так, при кипячении со спирт. 5%-ным KOH получен 3-( $\beta$ -триметилсилилэтил)-циклогексен-2-он-1, выход 80%, т. кип. 125°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,4888, максимум УФ-спектра при 238 мк, семикарбазон, т. пл. 204—207°, УФ-спектр  $\lambda_{\text{макс}}$  266 мк. Б. Б.

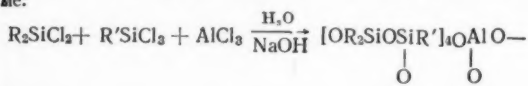
**71759. Кремнийорганические соединения. V. Расщепление фенилкремниевых соединений водным хлористым водородом. Хваловский, Бажант (Organosiliciumverbindungen. V. Stöpfung phenylsiliciumverbindungen mit wässriger Chlorwasserstoffsäure. Chvalovský Vác**

lav, Bažant Vladimír, Chem. listy, 1955, 49, № 6, 894—900 (чеш.)

Напримерах  $C_6H_5Si(CH_3)_3$ , 1,3-фенил-1,1,3,3-тетраметил-дисилоксана (I), 2, 4, 6-триметил-2,4,6-трифенилциклотри-силоксана (II) и фенилполисилоксана (III) прослежено влияние относительных кол-в кислорода и  $C_6H_5$  в молекуле на скорость отщепления фенильных радикалов при взаимодействии указанных в-в с HCl-к-той (30—36%-ной) при 60—100° в  $CCl_4$ , смеси ксилол-диоксана и в диоксане. Кол-во отщепленных  $C_6H_5$  устанавливалось по образующемуся бензолу (в случае  $CCl_4$  ИК-спектрами, в остальных разгонкой). Установлено, что скорость отщепления  $C_6H_5$  невелика и уменьшается при возрастании относительного кол-ва кислорода в молекуле, что объясняется снижением электронной плотности на связи  $C_6H_5-Si$  —  $Si$ .  $C_6H_5(CH_3)_2SiCl$  (IV) (выход 48,1%, т. кип. 196—197,3°/739 мм) получен из 645 г  $(CH_3)_2SiCl_2$  и 5 моль  $C_6H_5MgBr$  (V), получен получен  $C_6H_5(CH_3)_2SiBr$ , выход 16,7%, т. кип. 213—216°, и 60 г  $(C_6H_5)_2Si(CH_3)_2$ , т. кип. 175,5—176,5°. Так же из 747,5 г  $CH_3SiCl_3$  и 5 моль V получен  $C_6H_5(CH_3)SiCl_2$  (VI), выход 54,5%, т. кип. 203,2—203,9°/734 мм. При гидролизе 341,4 г IV в 1 л эфира 1,5 кг воды и льда получают I, выход 94%, т. кип. 165—167°/18 мм, 162—162,5°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,5144,  $d_{25}^{25}$  0,978,  $\eta_{25}$  3,45 спуз. При гидролизе р-ра 573,5 г VI в 1500 мл эфира 2,5 кг льда разгонкой эфирного слоя получен II в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров (1:1), выход 40,2%, т. кип. 155—195°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5402,  $d_{25}^{25}$  1,102,  $\eta_{25}$  142 спуз. Р-р III состава  $(C_6H_5SiO_{1,5})_x$  в ксилоле (VII) кончили 2,004 моля на 1 л получен смешением 1058 г  $C_6H_5SiCl_3$ , 3 л эфира и 3 кг льда и азеотропной перегонкой эфирного слоя с VII. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 40191. Karel Setínek

71760. Полиорганосилоксаны. Андрианов К. А., Ганина Т. Н. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, №1, 74—82

Описано получение полиалюмосилотетра(диметилфенил-дисилоксана) (I) — полимера, содержащего в своем составе Al, химически связанный с атомами Si через кислород. Синтез I осуществлялся путем совместного гидролиза  $(CH_3)_2SiCl_2$  (II),  $C_6H_5SiCl_3$  (III) и  $AlCl_3$  в щел. среде по схеме:



К смеси растворителя, водн. р-ра щелочи и 0,05 моля  $AlCl_3$  прибавляли при 18—20° в течение 1,5 часа смесь 0,4 моля II и 0,1 моля III, масляный слой промывали водой и р-ритель отгоняли. Остаток представлял собой жидкий полимер, выход 70%. При конденсации 38 г I (3 часа, 195—200°) получен желеобразный продукт, выход 25 г, который при прогревании (200°, 33 часа) превратился в твердый. Растворением Al в  $(C_2H_5)_3SiOH$  (IV) получен  $[(C_2H_5)_3SiO]_n Al$  (V): 0,1 г-атом Al-стружки, 0,3 моля IV и 0,005 г  $H_2Cl_2$  нагревали почти до полного растворения Al и р-цию заканчивали при 140°. Продукт р-ции растворяли в  $C_6H_6$ , фильтровали и отгоняли  $C_6H_6$  и IV. Остаток — кристаллич. в-во V, выход 40 г. Исследовано расщепление I и V с целью изучения устойчивости Si—O—Al-связи в полиорганосилоксанах, по сравнению с алюмосиликатами (каолином), к действию HCl (к-ты). Расщепление Si—O—Al-связи в I, V и каолине проводили при 96° 10-, 20- и 30%-ной HCl. При действии 10%-ной HCl в течение 1 часа Si—O—Al-связь в I разрушается на 54,4%, в V на 79%, в каолине на 90,8%. Через 5 час. на 65, 90,5 и 100% соответственно. Через 10 час. в I на 70%, в V на 91%. После 22 час. действия к-ты связь в I разрушается только на 79%. При действии 20%-ной к-ты в течение 1 часа связь в I разрушается на 59,9%, в V на 86,5%,

в каолине на 87,5%. Через 5 час. на 69,0, 98,7 и 100% соответственно. Через 10 час. в I на 72,0%, в V на 99,2%. При действии 30%-ной к-ты з течение 1 часа Si—O—Al-связь в I разрушается на 67,2%, в V на 93,1%, в каолине на 100%. Через 10 час. на 72 и 100% соответственно. Предложен механизм р-ции расщепления Si—O—Al-связи в полиорганосилоксанах и показано, что в I связь труднее расщепляется, чем в V и каолине из-за развития второй конкурирующей р-ции конденсации образовавшихся OH-групп у атома Si друг с другом, которая приводит к образованию устойчивых Si—O—Si-связей, ограничивающих распад I. Г. М.

71761. Получение гексафенилдигермана и окиси углерода при реакции трифенилгермиллития с некоторыми эфирами. Гилман, Героу (The formation of hexaphenyldigermene and carbon monoxide from the reaction of triphenylgermyllithium with some esters. Gilman Henry, Gerow Clare W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 17, 4675—4676 (англ.)

При взаимодействии  $(C_6H_5)_3GeLi$  (I) с  $(C_6H_5)_3GeCOOCH_3$  (II) или с  $(C_6H_5)_3GeCO$  (III) продуктом р-ции является  $(C_6H_5)_3GeGe(C_6H_5)_3$  (IV), при этом в случае III выделяется CO. Предложен механизм р-ции. Р-цией  $(C_6H_5)_3SiLi$  (V) с II получен  $(C_6H_5)_3SiGe(C_6H_5)_3$  (VI). К р-ру 0,005 моля II в 20 мл  $CH_3O(CH_2)_2OCH_3$  (VII) прибавляли р-р I в VII (из 0,0187 моля  $(C_6H_5)_3GeH$  (VIII)). Смесь размешивали 18 час., разлагали р-ром  $NH_4Cl$ , отфильтровывали; выход IV 75%, т. пл. 340—342° (из  $C_6H_5$ ). То же кол-во I, реагируя аналогично с 0,005 моля и 0,01 моля III, дало IV. Выходы соответственно 88% (на III) и 47% (на VIII). V в VII (из 0,01 моля  $(C_6H_5)_3SiSi(C_6H_5)_3$ ) прибавляли к р-ру 0,005 моля II в 20 мл VII; выход VI 84% (на II), т. пл. 257—259°. А. Б.

71762. Гетероциклические фосфиновые кислоты. II. Бургер, Клементс, Досон, Гендерсон (Heterocyclic phosphonic acids. II. Burger Alfred, Clements John B., Dawson Norman D., Henderson Robert B.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 10, 1383—1386 (англ.)

С целью изучения физиологич. активности получены  $RP(O)(OR^1)_2$  (I) и  $R^3CH(OH)P(OR^1)_2$  (II), фармакологич. активность которых оказалась незначительной. Лишь некоторые II обладают слабой антигрибковой активностью. При добавлении к 10,8 г  $(n-C_4H_9O)_2PONA$  (III) в лигроине 11 г RBr (кипение ~ 12 час.) получают 9 г I ( $R=2$ -[4-метил-5-тиазолил]-этил,  $R^1=n-C_4H_9$ ), т. кип. 152°/0,3 мм; пикрат, т. пл. 128—129° (из сп.). При гидролизе I получают к-ту I ( $R=H$ ) в виде хлоргидрата, т. пл. 155—156° (из сп. -эф.).  $R^3CHO$  ( $R^3=2$ -этилмеркапто-4-формил-6-оксипиридинил) получают по известному методу (Johnson, Schroeder, J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 1983), выход 76%, т. пл. 161—162° (из  $CH_3COOC_2H_5$ ) (IV), гидразон, т. пл. 246—248° (из сп., разл.). При кипячении 2 часа 0,25 моля  $N=C[CH(O_2C_2H_5)_2]CH=C(OH)N=CR^4$  ( $V, R=SC_2H_5$ ) в

900 мл воды и 60 мл 28%-ного  $NH_4OH$  с 225 г Ni получают V ( $R^4=H$ ), выход 89%, т. пл. 123—124° (из сп. и IV). При выпаривании 0,12 моля V ( $R^4=H$ ) в 250 мл 50%-ной  $CH_3COOH$  на водяной бане получают 4-окси-6-формилпиридин, выход 69,5%, светлобурые хлопья, не плавятся < 330°, л-нитрофенилгидразон не плавится < 275° (из сп.). Для получения II к смеси 0,1 моля гетероцикла, альдегида (ГА) и  $(C_2H_5)_3N$  (0,1 от веса ГА) при охлаждении добавляют 0,1 моля  $(C_2H_5O)_2PONH_2$  (т-ра не выше 30—50°) и нагревают на водяной бане 1—2 часа. Маслообразные продукты переводят в хлоргидраты (ХГ) (в эфире или ацетоне) или пикраты (ПК) (в спирте). Для II при  $R^2=4$ -пиридил (перечисляются  $R^1$ , вид в-ва, выход в %, т. пл. °C):  $C_2H_5$ , масло, —, —,  $C_2H_5$ , ХГ, хлопья, —, 160—161 (из IV-сп.):  $C_2H_5$ , ПК,

желтые нглы, 160—162 (из сп., разл.); Н, хлопья, 47, 226—227, моногидрат; Н, хлопья, —, 229—230 (из воды), дигидрат; при  $R^2 = 2$ -пиридил:  $C_2H_5$ , масло, —, —;  $C_2H_5$ , ПК, желтые пластинки, —, 142,5—143,5 (разл.); при  $R^2 = 3$ -изохинолил,  $C_2H_5$ , масло, —, —;  $C_2H_5$ , бромидрат, хлопья, —, 139—139,5 (из сп.-эф.; разл.); Н, бесцветные кристаллы 41,5, 238—239 (из воды; разл.); при  $R^2 = R^3: C_2H_5$ , призмы, 82,5, 145—147 (из IV-сп.); при  $R^2 = 4$ -(2,6-диокси)-пиримидил: Н, бесцветные кристаллы, 59, 204—205,5 (из воды; разл.), при  $R^2 = 4$ -(6-окси)-пиримидил:  $C_2H_5$ , хлопья, 94, 183—183,5 (из сп.); Н, хлопья, 84, 226 (из воды; разл.). I ( $R = 2$ -хинолил,  $R^1 = H$ ) получают при кипячении 5 час. 0,12 мля III и 0,078 моля 2-хлорхинолина в ксилоле при последующей обработке конц. HCl. Бесцветные кристаллы (из воды), не плавятся < 300°. I ( $R = 2$ -лепидил,  $R^1 = H$ ) получают аналогично из 2-хлорлепидина и III. Кристаллы (из лед.  $CH_3COOH$ ), не плавятся < 300°. I ( $R = R^2 = CH_2(CH_2)_5N(C_2H_5)_2$ ,  $R^3 = n-C_4H_9$ ) получают из 0,05 моля  $R^1Br$  и III в лигронне (кипение 22 часа), выход 39%, т. кип. 141—142°/0,08 мм, 155°/1,0 мм, С 37%-ной HCl получают I ( $R = R^2$ ,  $R^3 = H$ ), т. пл. 142—143,5° (из сп.-эф.). В. Г.

**71763. Синтезы фосфорных эфиров 3-оксиксантриновой кислоты.** Хельман, Вигелиус (Synthese von phosphorsäureestern der 3-Oxy-anthranilsäure. Hellmann Heinrich, Vigelius Wolf-Dietter), Chem. Ber., 1955, 88, № 12, 1938—1944 (нем.)

С целью определения строения полученного ферментативным путем метаболита триптофана (MT) (H. Hellmann, O. Wiss., Helv. physiol. pharmacol. Acta, 1952, 10, 216) синтезированы кислые и средние фосфорные эфиры 3-оксиксантриновой к-ты: 2-амино-3-карбоксифенилфосфат (I) бис-(2-амино-3-карбоксифенил)-фосфат (II). I и II получают без выделения промежуточных продуктов при взаимодействии 2-нитро-3-оксисбензойной к-ты (III) с  $PCl_5$  с последующим гидролизом хлорангидридов и каталитич. гидрированием  $NO_2$ -группы до  $NH_2$ . Для получения I р-цию проводят в разб. эфирном р-ре с большим избытком  $PCl_5$ . Осуществить частичный гидролиз II в I не удалось. Сравнение УФ- и ИК-спектров I, II и MT указывают, что последний не идентичен с I, но близок к нему по строению. Проведен хроматографич. анализ I, II и MT. Значения  $R_F$  найдены соответственно 0,3, 0,55 и 0,8 (из смеси  $C_4H_9OH:CH_3COOH$ : вода = 4:1:5). Высказано предположение, что при энзиматич. процессе вначале образуется I, который в процессе переработки превращается в в-во с  $R_F$  0,8, 3,7 г безводн. III смешивают с 8,3 г  $PCl_5$ . Через некоторое время происходит бурное выделение HCl, оставляют на 12 час. в сосудах, закрытом капиллярной трубкой, после чего сублимируют  $PCl_5$  в вакууме на водяной бане. Масло разлагают в 2 мл воды и освобождают от HCl 3 часа в вакууме при 30°. Растворяют в 100 мл воды и гидрируют при 20° над 0,5 г Pd, причем поглощается 450 мл  $H_2$ . После многократной кристаллизации из спирта получают II, разл. при 177°. 0,5 г III растворяют в 50 мл абс. эфира и прибавляют по каплям к 10 г  $PCl_5$ , находящимся на пористом стеклянном фильтре при небольшом вакууме в приемнике. После освобождения от эфира гидролизуют 0,5 мл воды и удаляют HCl в вакууме при 30°. Растворяют твердый остаток в 50 мл воды и гидрируют над 0,5 г Pd. После конции маточного р-ра в вакууме при 30° осаждают 3 мл спирта кристаллы I, растворяют в 50 мл спирта и осаждают 30 мл  $CH_3COOH$ , т. разл. 217° (из  $CH_3COOH$ ). С. И.

**71764. О реакционной способности щелочных солей диалкилфосфорных кислот. II. Реакция ацилирования.** Кабачник М. И., Матрюкова Т. А., Родионова Н. П., Попов Е. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 1, 120—126

При ацилировании  $(C_2H_5O)_2PS(ONa)$  (I)  $RCOCl$  (II)

получают  $(C_2H_5O)_2PSOCOR$  (III). Для III перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ :  $CH_3$ , 61,89—90/4, 1,4553, 1,1604;  $C_2H_5$ , 71, 94—94,5/4, 1,4563, 1,1337;  $OC_2H_5$ , 43, 115—117/4, 1,4603, 1,2181;  $OC_2H_5$ , 21, 114—116/2,5, 1,4560, 1,1851. Для доказательства строения III ( $R = C_2H_5$ ) получен присоединением 1,28 г S к 8,86 г  $(C_2H_5O)_2POCOC_2H_5$  (IV) (краткое нагревание при 107—115°), выход 19%, т. кип. 103—105,5°/5,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4514,  $d_4^{20}$  1,1230. Для доказательства строения III изучены ИК-спектры. Приводятся спектры в области 3—15 м  $(C_2H_5O)_2PO(SR')$ ,  $(C_2H_5O)_2PS(OR')$  ( $R' = CH_3$ ,  $CH_2C_6H_5$ ),  $(C_2H_5O)_2PS(SCOOC_6H_{11}-изо)$ , полученных III и I (в твердом виде и в спир. р-ре). I и III ( $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$ ) не поглощают в области 1300—1250  $cm^{-1}$ , соответствующей P—O-связи, и имеют тионное строение, следовательно, ацилирование I протекает без переноса реакции центра. I ( $R = OC_2H_5$ ,  $OC_2H_5$ ) поглощают в области 1255  $cm^{-1}$ , т. е. имеют тионное строение. Возможно, ацилирование прошло по сере или по кислороду с последующей изомеризацией при перегонке. К I прибавляют 2—3-кратный избыток II и нагревают. Осадок NaCl отделяют и промывают эфиром (выход колич.). Фильтрат сушат над  $Na_2SO_4$ . IV получают при добавлении по каплям 5,1 г  $C_2H_5COOH$  к 19,5 г  $((C_2H_5O)_2P)_2O$  и нагревании смеси (5 мин., 50°), т. кип. 72,4—74°/8,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4229,  $d_4^{20}$  1,0450. Часть I см. РЖХим, 1956, 35930. В. Г.

**71765. Получение и спектры поглощения аналогичных производных дибензотиофена, дибензселенофена и карбазола.** Савицкий (Preparation and absorption spectra of analogous dibenzothiophene, dibenzoselenophene and carbazole compounds: Sawicki Eugene), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 957—960 (англ.)

Получены производные дибензселенофена (I): 2-карбэтоксаминно-1-нитро-, 2-амино-1-нитро-(II), 1,2-диамино-(III), 2-п-толуолсульфониламино-(IV), 2-амино-3-нитро-(V), 2-нитро-(VI), 4-нитро-(VII), 2,8-динитро-(VIII), 2-ацетил-(IX), 4-ацетил-(X), 2(?),6-диацетил-(XI), 2,8-диацетил-(XII), 2-азидо-(XIII), 3-азидо-(XIV), селенафено-(3,2-е)-пиаселенол (XV), 2- и 3-азидодибензотиофены (XVI) и (XVII), 2-азидо-(XVIII), 3-азидо-9-метилкарбазол (XIX). С помощью УФ- и ИК-спектров доказано строение I, V, VII—XII. Строение I установлено на основании подобия УФ-спектров I с соответствующими соединениями с S или  $NCH_3$  вместо Se и сходства УФ-спектров II, полученного из I, с 2-амино-1-нитродибензотиофеном и 3-амино-4-нитро-9-метилкарбазолом. Длинноволновая полоса в спектрах этих трех нитроаминов приписывается о-нитроанилиновой полосе, в карбазольном производном эта полоса смещена в видимую область вследствие влияния кольцевого атома N. Строение V, VII—XII установлено при сопоставлении их УФ- и ИК-спектров со спектрами аналогичных производных тиофена и других соединений. В ИК-спектрах азидов наблюдаются сильные полосы при 4,75 и 7,75 м, отнесенные к вал. кол. азидогруппы. I получен нитрованием 2-карбэтоксаминодибензселенофена в лед. уксусной к-те (т. пл. 194°), II получен обработкой спирт. р-ра I 20%-ным KOH, т. пл. 154—155° из гептана; III получен восстановлением нитроамина  $SnCl_2$ , т. пл. 75°; XV образуется при р-ции III и  $SeO_2$ , т. пл. 184°; IV получен из п-толуолсульфохлорида и 2-аминодобензселенофена, т. пл. 138—140°. При нитровании IV получен V, т. пл. 247—248,5°; VII (т. пл. 160—161°) и VIII (т. пл. 339—342°) выделены хроматографически из маточников от нитрования дибензселенофена и перекристаллизации VI. Для получения IX ацилировался XVI (т. пл. 143—145°), X (т. пл. 116—117°), XI (т. пл. 213—215°) и XII (т. пл. 244—245°) получались из полиацетиловой фракции. Азидосоединения (в скобках т. пл.) XIII (96—97°), XIV (85—86°), XVI (117—118°), XVII (107—108°), XIX (81—82°)

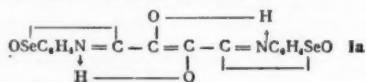


были получены, как XVIII (109—110), обработкой азидом натрия продукта диазотирования 2-амино-9-метилкарбазола.

**71766.** Изучение бензониновой конденсации. V. На примере бензоселеназолина. Укаи, Канахара (ベントイン縮合. 第5報. Benzosenazolin に就いて. 鶴飼貞二, 金原三郎), 薬学雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1955, 75, № 1, 31—33 (япон.; рез. англ.)

Бензониновая конденсация 2-формилбензоселеназола приводит к бензоселеназону (I) в виде красных кристаллов с т. пл. 274—275° (разл.), который реагирует с ендиолами и образует диацетат. Окисление I на воздухе, происходя-

щее в ксилоле, дает бензоселеназил  $O(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CCO}-)_2$  с т. пл. 224—225°, который образует гидразон и хиноксалиновое производное. Окисление I в спирт. р-ре поташа дает бензоселеназолил-2-карбоновую к-ту. УФ-спектр абсорбции I показывает максимум абсорбции при 417 и 440 мμ, а вид абсорбционной кривой в этой области по-



добен кривой бензотиазонина и хинальдоина. На основании исследования вышеназванных физ. и хим. свойств для I предлагается ф-ла Ia. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 47022.

**71767.** Полигалондированные парафины, полученные из фторсодержащих спиртов. Мак-Би, Кемпбелл, Робертс (Highly halogenated alkanes derived from fluorine-containing alcohols. McBee E. T., Campbell D. H., Roberts C. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 11, 3149—3151 (англ.)

Получен ряд полигалондированных фторсодержащих парафинов нагреванием эфиров *n*-толуолсульфокислоты или бензолсульфокислоты и фторсодержащих спиртов с KCl, KBr или KJ, взятыми в 50%-ном избытке (в кипящем диэтиленгликоле, 240°, 4 часа). Были взяты исходные эфиры:  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (т. кип. 91°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4582,  $d_4^{20}$  1,403),  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (т. пл. 52,5—53° и  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (т. кип. 108°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4240,  $d_4^{20}$  1,508). Получены:  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Br}$  (I), выход 97,2%;  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  (II), выход 75%, т. кип. 27,2°,  $n_D^{20}$  1,292,  $d_4^{25}$  1,395;  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{Br}$ , выход 81%, т. кип. 46,5°,  $n_D^{20}$  1,3204,  $d_4^{25}$  1,756;  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{J}$ , выход 81%, т. кип. 70,5°,  $n_D^{20}$  1,3728,  $d_4^{25}$  2,038;  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{Cl}$  (III), выход 95,5%;  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{Br}$  (IV), выход 91,2%;  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{J}$  (V), выход 82,7%. Парофазным хлорированием I, II, III получены:  $\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{Br}$  (VI),  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CHCl}_2$  (VII),  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CCl}_2$  (VIII),  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CHCl}_2$  (IX),  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CCl}_2$  (X). Дегалондированием IV и V получен  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_3$  (XI). Хлорирование которого дало  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CFClCH}_2\text{Cl}$  (XII). Фторированием X смесью  $\text{SbF}_3$  +  $\text{SbCl}_3$  получен  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CFCl}_2$  (XIII). Р-ция эфиров сульфокислот и фторсодержащих спиртов с Li-солями галоидоводородных к-т описана ранее (РЖХим, 1954, 39517). Парофазное хлорирование проводили в трубке из пирекса (2×80 см), снабженной электросогревом. Хлорированием 2,48 моля I при 220—240° получен VI, выход 18,8%, т. кип. 69,2°,  $n_D^{20}$  1,3977,  $d_4^{25}$  1,950, и возвращено 30,6% I. Аналогично из 0,35 моля II при 250° получены VII, выход 28,5%, т. кип. 45,5°, и VIII, выход 43%, т. кип. 70,5°. Хлорированием 0,81 моля III получены IX, выход 24,9%, т. кип. 76,5°,  $n_D^{20}$  1,3212,  $d_4^{25}$  1,612, и X, выход 54,7%, т. кип. 96,5°. Возвращено 9% III. В кипящую смесь 500 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с 1,27 г-атома Zn-пыли медленно добавили 0,83 моля V

(за 2,5 часа) и затем нагревали при перемешивании еще 2 часа, выход неочищ. XI 93,2%, т. кип. 3—7°. Смесь 0,76 моля XI с 0,45 моля  $\text{Cl}_2$  выдерживали 5 дней в темноте при 20°. Выход XII 73,3%, т. кип. 72°,  $n_D^{20}$  1,3386,  $d_4^{25}$  1,471. Смесь 0,87 моля X с 0,87 моля  $\text{SbF}_3$  и 0,49 моля  $\text{SbCl}_3$  нагревали в автоклаве 12 час. при 210°, выход XIII 77%, т. кип. 62,8°,  $n_D^{20}$  1,3067,  $d_4^{25}$  1,633.

**71768.** Эфиры фторуксусной кислоты и 2-фторэтанола. Паттисон, Фрейзер, Мидлтон, Шнейдер, Стотерс (Esters of fluoroacetic acid and of 2-fluoroethanol. Pattison F. L. M., Fraser R. R., Middleton E. J., Schneider J. C., Stothers J. B.), Canad. J. Technol., 1956, 34, № 1, 21—28 (англ.)

Большая часть эфиров фторуксусной к-ты (I) и 2-фторэтанола (II) обладает сильным инсектицидным действием. Особенно эффективны эфиры II и лауриновой, тридекановой и олеиновой к-т, а также I и додецилового спирта. Все эфиры I получались действием  $\text{FCH}_2\text{COCl}$  при охлаждении на спирт, смешанный с пиридином, после 10 мин. нагревания смесь разлагалась водой. Аллиловый спирт и изопропилинденглицерин этерифицировали в хлороформе 2 дня при 20°. Полный эфир глицерина и I получен этерифицированием в бензоле (2 дня при ~20°). Получены следующие  $\text{FCH}_2\text{COOR}$  (перечисляются R, выход в %, т. кип. °C/мм,  $n_D^{20}$ ):  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ , 96, 103—105/9, 1,4165;  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ , 95, 128—130/9, 1,4240;  $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$ , 76, 97—97,5/0,5, 1,4264;  $(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$ , 48, 132—134/4, 1,4356;  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ , 88, 146—150/4, 1,4294;  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ , 78, 166—171/9, 1,4334;  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$ , 36 (т. пл. 32—33°);  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ , 38 (т. пл. 41—42°);  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 47, 60—61;  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 67, 136—137/750, 1,4030;  $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ , 83, 135—136/13, 1,5053;  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHCH}_2$ ,

$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , 81, 87—89/2, 1,4253;  $\text{CH}_2\text{CHONCH}_2\text{OH}$ , 94, 163—165/2, 1,4372; так же получены  $\text{FCH}_2\text{COSR}$  (даны R, выход, т. кип. °C/мм,  $n_D^{20}$ ):  $\text{CH}_3$ , 56, 119—120/740, 1,4565;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 70, 135—136/740, 1,4525, а также  $(\text{FCH}_2\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_7$ , 38, 206—208/13, 1,4272. Этерификация II к-тами проводилась в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 мл на 1 моль II) кипячением в течение 3 час. Получены эфиры  $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OCOR}$  (даны R, выход в %, т. кип. °C/мм,  $n_D^{20}$ ):  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , 59, 170—171/750, 1,4015;  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ , 70, 91—3/24, 1,4059;  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ , 74, 110—113/15, 1,4159;  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ , 67, 119—121/12, 1,4198;  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}$ , 91, 134—136/14, 1,4236;  $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$ , 85, 153—155/13, 1,4293;  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ , 78, 160—162,  $n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$ , 87, 170—172/9 (т. пл. 29—29,5°);  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$ , 88, т. пл. 42—43;  $n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}$ , 92 (т. пл. 49,5—50°);  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ , 46, 169—170/1, 1,4488;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 42, 106—108/10, 1,4998.

**71769.** Фторорганические соединения. III. Некоторые фторированные эфиры фосфорной кислоты. Селларс (Organic fluorine compounds. III. Some fluorinated phosphate esters. Sellars K.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 1, 45—48 (англ.)

Описан синтез  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$  (I),  $(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$  (II),  $(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})\text{PO}$  (III),  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$  (IV),  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})\text{POCl}_2$  (V) и  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{POCl}$  (VI). 0,0682 моля  $\text{POCl}_3$  добавляют по каплям к 0,203 моля  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{OH}$  и 0,204 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  (5—6° и далее 35°, 1,5 часа). Выход I 43,5%, т. кип. 130°/21 мм,  $n_D^{20}$  1,3108,  $d_4^{20}$  1,716, т. пл. 1,5—1,75°. I водой (100°, 5 час.) гидролизуются на 51%. II получают из 0,055 моля  $\text{POCl}_3$ , 0,167 моля  $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  (80—85°, 30 мин), выход 81%, т. кип. 183—187,5°/1,0—1,1 мм, 167°/0,35 мм,  $n_D^{20}$  1,4708,  $d_4^{20}$  1,474, т. пл. 12°. Водой при 100° гидролизуются на 70%. Р-ция  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (VII) с  $\text{POCl}_3$  протекает мед-

ленно и при 93° за 3,25 часа выделяют 34% HCl. V получают при добавлении смеси 0,2 моля VII и 0,2 моля  $C_6H_5N$  в  $C_6H_6$  к 0,399 моля  $POCl_3$  в  $C_6H_6$  при 0° и нагревают 50°, 15 мин., выход V 55%, т. кип. 45,5—46°/15 мм, 43,5°/13,5 мм,  $n_D^{20}$  1,3814. Из V получают анилин и *n*-толуидин, т. пл. 118—120° и 156,5° (из водн. сп.). VI получают из 0,066 моля VII, 0,066 моля  $C_6H_5N$  и 0,132 моля V в  $C_6H_6$ , выход 61%, т. кип. 67—68°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,3455. Из VI получают амид и анилин, т. пл. 43,5—44,5° (из бзл.-петр. эф.) и 59,5—60,5° (из *n*-гексана). Для III выход 67% т. кип. 121°/0,18 мм, 147°/0,85 мм,  $n_D^{20}$  1,4343,  $d_4^{20}$  1,529. III гидролизуются при 100° на 77%. IV получают из 0,0124 моля  $HOCH_2CF_2CF_2CH_2OH$ , 0,0258 моля  $C_6H_5N$  и 0,0269 моля VI в  $C_6H_6$  (кипение 1,5 часа), выход 87%, т. кип. 142—148°/0,2 мм, т. пл. 47—48° (из водн.  $CH_3OH$ ). Гидролизуются на 98% (100°, 5 час.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 54516. В. Г.

**71770. Изучение органических соединений фтора. Часть II. Синтез эфиров фторшавелевоуксусной и фторпириноградной кислот. Бленк, Мейджер, Бергманн** (Studies of esters of organic fluorine compounds. Part IV. Synthesis of esters of fluoro-oxaloacetic and of fluoropyruvic acid. Blank J., Mager J., Bergmann Ernst D.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2190—2193 (англ.)

Конденсацией Кляйзена получены  $C_2H_5OOCCH_2COOCH_2CF_3$  (I) и ди-*трет*-бутиловый эфир той же к-ты (II). Замена  $\alpha$ -водорода в шавелевоуксусном эфире на F уменьшает енолизацию в большей степени, чем замена на Cl (приведены заместители, %-ное содержание енола (в *n*- $C_6H_{14}$ ): H, 72—79; Cl, 24—27; F, 8—9. К суспензии безалкогольного  $C_2H_5ONa$  (из 23 г металлич. Na) в 200 мл безводи. эфира прибавили по каплям 146 г ( $COOC_2H_5$ )<sub>2</sub> и через 5 мин. 106 г  $CH_2FCOOC_2H_5$ , оставили на 12 час. при 20°, отфильтровали, промыли эфиром, получили енолят I, гигроскопичный порошок кремового цвета, желтеющий при стоянии, растворимый в воде и спирте, нерастворимый в углеводородах, выход 79%. Р-р 100 г енолята I в 50 мл воды подкислили на холоду разб.  $H_2SO_4$  до pH 1—2, экстрагировали эфиром, выход I 67%, т. кип. 120—122°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,42,  $d_4^{20}$  1,261; с  $FeCl_3$  в спирте дает голубовато-коричневую окраску; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 142° (из сп.). Попытка получить  $HOOCCH_2CF_3COOH$  (III) гидролизом I конц. HCl (—15°) не удалась. К суспензии сухого *трет*- $C_4H_9OK$  (из 2,4 г K) и 75 мл безводи. *трет*- $C_4H_9OH$  в 50 мл эфира добавили 12,8 г ( $COOC_2H_5$ )<sub>2</sub> и затем 8 г  $FCH_2COOC_2H_5$  *трет*, полученного по известному методу (Westheimer, Shookhoff, J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 269), оставили на 12 час. при 20°, выделили енолят II, белый, гигроскопичный порошок, растворимый в воде и спирте, нерастворимый в углеводородах. II, полученный из енолята аналогично I, затвердевает при —15°, растворяется в  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$  и этилацетате, не растворяется в неполярных р-рителях с  $FeCl_3$  в спирте дает слабую фиолетово-красную окраску; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 137—138° (из сп.). Выделить III, образующуюся в незначительных кол-вах при гидролизе II по методу для шавелевоуксусной к-ты (Heidelberger, Hurlbert, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4704), не удалось. К 70 г  $CH_2FCOOH$  при охлаждении льдом прибавили по каплям 95 г  $PBr_3$ , кипятили 3 часа, получили  $CH_2FCOBr$  (IV), выход 47%, т. кип. 87—88°. К 90 г IV порциями прибавили 75 г  $CH_3(CN)_2$  и нагревали (120°, 6 час.), получили  $CH_2FCOON$ , выход 25%, т. кип. 88—93°/20 мм. Р-р 200 г енолята I в смеси 400 мл HCl ( $d$  1,12) и 600 мл воды нагревали при перемешивании (130°, 6 час.), сконцентрировали в вакууме до 200 мл, охладили, отфильтровали, фильтрат экстрагировали эфиром, фракциони-

ровали, получили  $CH_2FCOON$  (V), светло-кремовое в-во, выход 9%, т. кип. 98°/5 мм, т. пл. 50°, хорошо растворимо в воде, нерастворимо в углеводородах; семикарбазон, т. пл. 205° (разл.; из *n*- $C_4H_9OH$ ).  $CH_2FCOONCH_3$  (VI), бесцветная жидкость, растворимая в углеводородах, нерастворимая в воде, получен действием избытка  $CH_3N_3$  (эфирный р-р) на 8 г VI в 50 мл сухого эфира при охлаждении льдом с солью, выход 60%, т. кип. 85°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,423,  $d_4^{20}$  1,510. Смертельная доза для мышей и крыс енолята I 750 мг/кг, V и VI ~ 80 мг/кг. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1955, 588. Л. В.

**71771. Перфторалкильные производные азота. Часть II. Бисперфторалкиламины. Барр, Хассельдине** (Perfluoroalkyl derivatives of nitrogen. Part II. Bisperfluoroalkylamines. Barr D. A., Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2532—2534 (англ.)

Взаимодействие  $CF_3N = CF_2$  (I) (см. часть I, РЖХим, 1956, 29082) с безводи. HF приводит к  $(CF_3)_2NH$  (II). I не реагирует с  $Cl_2$  и  $I_2$ . При гидролизе II получают  $CO_2$  и ионы  $F^-$  и  $NH_4^+$ . После щел. гидролиза I в водн.

р-ре обнаруживают ионы  $F^-$ ,  $NCO^-$  и  $CO_3^{2-}$ . Нагревают в автоклаве 15 час. при 150° смесь 0,0914 моля I с 0,0875 моля HF, выход II 89%, т. кип. —6,7°; константа Трутона 22,9, скрытая теплота испарения 6100 кал/моль.

С. И.

**71772. Присоединение свободных радикалов к ненасыщенным системам. Часть XI. Направление присоединения радикалов к 1,1,3,3,3-пентафторпропену, синтез перфторолефинов, кетонов, -кислот. Хассельдине, Стил** (Addition of free radicals to unsaturated systems. Part XI. The direction of radical addition to 1:1:3:3:3-pentafluoropropene, and the synthesis of perfluoro-olefins, ketones, and acids. Haszeldine R. N., Steele B. R.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3005—3009 (англ.)

Исследована фотохим. р-ция 1,1,3,3,3-пентафторпропена (I) с  $CF_3J$  (II) и HBr. I со II медленно реагируют при облучении светом, нагревание до 100° ускоряет р-цию. Образуется  $(CH_3)_2CHCF_2J$  (III), а не  $CF_3CHJCF_2CF_3$  (IV) по схеме:  $II + h\nu \rightarrow CF_3\cdot + J\cdot$ ,  $CF_3\cdot + I \rightarrow (CF_3)_2CHCF_2\cdot$  (A),  $A + II \rightarrow III + CF_3\cdot$ . Строение III доказывается образованием перфторизобутена (V) при хлорировании III и последующем отщеплении  $Cl_2$  цинком. В продуктах хлорирования спектрографически не обнаружено даже следов  $CF_3CCl_2CF_2CF_3$  (VI), который мог получиться из IV. Продуктов цепной р-ции с более длинной C-цепью не обнаружено. При изучении абсорбционных спектров ионидов отмечено, что положение максимума меняется, если в  $CH_2CF_2$ -радикале H заменить на  $CF_3$ , но не смещается при введении  $CH_3$ -группы в  $CF_3CH_2CF_2$ . При фотореакции I с HBr образуется  $H_2$ , I, 1-бром-1,1,3,3,3-пентафторпропан (VII), 1,2-дибром-1,1,3,3,3-пентафторпропан (VIII) по схеме:  $Br\cdot + I \rightarrow CF_3\dot{C}HCF_2Br \rightarrow VI + Br\cdot$ . Это первый случай, когда Br· и свободный радикал имеют различное направление присоединения к ненасыщ. системе. Строение VII определялось сравнением ИК-спектра со спектром VII, полученного другим методом. Образование VII в результате ионной р-ции отвергается, так как HBr не реагирует с I в темноте, даже при нагревании. Выделяющийся при фотолизе Br· катализирует ионную р-цию HBr с олефином, и образуется VIII. Различие в присоединении Br· и свободных радикалов авторы приписывают большей стабильности A по сравнению с  $CF_3CHCF_2CF_3$  за счет гиперконъюгации. Легкое превращение ионидов типа III в олефины, дальнейшее окисление их до кетонов и к-т рекомендуется





использованы для получения ряда монофункциональных производных перфторхлоралканов с различной длиной цепи. Значение  $n$  в III зависит от условий проведения р-ции и в основном от соотношения I и II. Приведены общие соображения относительно течения р-ции между RCFXY (где X = H или галоген, а Y = галоген) и олефином в зависимости от прочности C—Y связи, стабильности RCFX-радикала и реакционной способности олефина. Так как при облучении УФ-светом в течение 5 дней смеси I и II (15:1) получен III ( $n=2$ ), выход 75%, т. кип. 80°/25 мм. При облучении эквимолекулярных кол-в I и II (в течение 2 дней без р-теля и 7 дней в присутствии  $C_2Cl_2F_6$ ) выделены III с  $n=2, 3, 4$ , выход 18, 14, 17%, т. кип. 78—80°/20 мм, 140—142°/30 мм, 135—140°/0,1 мм соответственно для  $n=4$   $n^D_{20}$  1,435. Соединенные из нескольких опытов остатки дали III с  $n=5$  и 6, т. кип. 185—190°/0,1 мм, 200—208°/0,01 мм,  $n^D_{20}$  1,432, 1,428 соответственно. После 3-дневного облучения УФ-светом смеси I и II (1:1) выделены III с  $n=2, 3, 4, 5, 6, 7$ , выход 5, 7, 11, 13, 12%, соответственно, и 12% для  $n=7$ , т. кип. 230—240°/0,001 мм. В результате молекулярной перегонки остатка выделены III с  $n=8, 9, 10$  и 11, выход соответственно 7, 4, 5 и 4%. Остаток после этой перегонки, представляющий собой твердую массу, отвечает III с  $n=20$ . III очень чувствительны к кислороду, поэтому перегонка проводится в отсутствие воздуха и полученные в-ва предохраняются от его воздействия. Измерен УФ-спектр III для  $n=10$ —14; 16—18; 20. При обработке III  $Cl_2$  в УФ-свете атом иода в III легко обменивается на атом  $Cl_2$ . Образующиеся  $Cl(CF_2CFCl)_nCl$  (IV) обладают высокой термич. и хим. стойкостью и пригодны для использования в качестве устойчивых смазочных материалов. Так, из III ( $n=2$ ) и  $Cl_2$  (20%-ный избыток) (сблучение 2 суток) получен IV ( $n=2$ ), выход 96%, т. кип. 133—134°, при 7-дневном облучении р-ра неразогнанной смеси III и  $Cl_2$  (10%-ный избыток) в  $C_2Cl_2F_6$  получены IV с  $n=2, 3, 4, 5, 6, 7$ , выход 7, 7, 9, 8, 12 и 14%; т. кип. 78°/100 мм, 96—98°/20 мм (205°/760 мм), 145—147°/20 мм, 135—139°/0,1 мм, 190—195°/0,1 мм, 235—240°/0,1—0,01 мм соответственно;  $n^D_{20}$  (для  $n=3$ ) 1,397,  $n^D_{20}$  (для  $n=4,5$ ) 1,408, 1,413. Молекулярной перегонкой остатка выделен IV с  $n=8$ , выход 10%, а остаток после этой перегонки соответствует IV с  $n=18$ . Замена J в III на F осуществляется при обработке III  $ClF_3$  в  $CCl_4$ . Так получен  $ClCF_2CFClCF_2CF_2Cl$ , выход 84%. Из IV ( $n=2$ ) при обработке Zn в этаноле получен  $CF_2=CFCF_2CFCl_2$  (V), выход 78%, т. кип. 70—71°, который при обработке  $Cl_2$  в УФ-свете превращается в IV ( $n=2$ ), а при обработке Br в тех же условиях получен  $CF_2BrCFBrCF_2CFCl_2$ , выход 91%, т. кип. 65°/5 мм,  $n^D_{20}$  1,427. Из IV ( $n=3$ ) в описанных условиях получен  $CF_2=CFCF_2CFClCF_2CFCl_2$  (VI), выход 59%, т. кип. 80—82°/105 мм. Окислением указанных олефинов  $KMnO_4$  (см. J. Chem. Soc., 1952, 4259 и часть III) получены к-ты:  $Cl_2FCCF_2COOH$ , выход 62%, т. кип. 83—85°/20 мм, и  $Cl_2FCCF_2CFClCF_2COOH$ , выход 57%, т. кип. 135°/18 мм. Нагревание в течение 2—3 час. Ag-солей этих к-т при 120—130° с  $Cl_2$  приводит к образованию соответственно  $Cl_2FCCF_2Cl$ , выход 78%, т. кип. 47°, и  $Cl_2FCCF_2CFClCF_2Cl$ , выход 55%, т. кип. 132—134°, а пиролиз в вакууме (3—10 мм) при 300—400° Na-солей приводит соответственно к  $CF_2=CFCl$ , выход 83%, и  $Cl_2FCCF_2CF=CF_2$ , выход 63%, т. кип. 70—71°. Монокарбоновые к-ты указанного типа получены и фотохим. окислением III. Так, при облучении УФ-светом 4,3 г III ( $n=2$ ) в присутствии 20 мл 10%-ной  $H_2O_2$  и  $O_2$  (7 ат) в течение 24 час. с последующим разложением смеси водой и многократной экстракцией эфиром получена  $ClF_2CCFClCF_2COOH$ , выход 63%, т. кип. 105—107°/25 мм, 98—100°/23 мм; из III ( $n=5$ ) получена  $Cl(CF_2CFCl)_2CF_2COOH$ , выход 57%.

К-ты, содержащие  $CF_2CO_2H$ -концевые группы, по силе равны перфторкарбоновым к-там и обладают заметной поверхностной активностью. Олефины V и VI, подобно  $CF_2=CF_2$ , реагируют с  $NaHSO_3$ . Нагревали (80—110°, 11 час.) смесь V (0,02 моля),  $NaHSO_3$  (0,021 моля), 2 г буры, 12 мл воды и 0,05 г перекиси бензола. Na-соль образующейся сульфокислоты экстрагировалась горячим спиртом, высушивалась над  $P_2O_5$  и обрабатывалась дымящей  $H_2SO_4$ . Получена  $Cl_2FCCF_2CFHCF_2SO_3H$ , выход 69%, т. кип. 118—120°/3,5 мм. Из VI в аналогичных условиях получена  $Cl_2FCCF_2CFClCF_2CFHCF_2SO_3H$ , выход 57%, т. кип. 130—133°/0,1 мм. Эти сульфокислоты по силе превосходят HCl.

Р. С.

71775. Фторомасляные. Часть V. Фтордиены и триены и перфтормалоновая кислота. Хасельдине (Fluoro-olefins. Part V. Fluoro-dienes and trienes and perfluoromalonic acid. Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4302—4305 (англ.)

Соединения типа  $Cl(CF_2CFCl)_nCl$  (I) (см. пред. реф.) в присутствии Hg в УФ-свете или Zn в спирте подвергаются димеризации с образованием  $Cl(CF_2CFCl)_n$  ( $CFClCF_2$ ) $_nCl$  (II). Дегалогонированием последних получены соответствующие диены и триены, окислением которых синтезированы некоторые перфтордикарбоновые к-ты. Из 5,1 г I ( $n=2$ ) и 20 мл Hg в 5 мл  $C_2Cl_2F_6$  при облучении в течение 8 дней II ( $n=2$ ), выход 81%, т. кип. 142—144°/20 мм,  $n^D_{20}$  1,408, а из I ( $n=3$ ) в тех же условиях получен II ( $n=3$ ), выход 74%, т. кип. 195—200°/0,1 мм. При обработке II ( $n=2$ ) Zn в спирте при 75° получен  $(CF_2=CFCF_2CF=)_2$  (III), выход 78%, т. кип. 99—100°, последний при 6 час. обработке  $Cl_2$  в УФ-свете превращается в II ( $n=2$ ). Если дегалогонирование II ( $n=2$ ) осуществлять при 50—55° (10 час.), то наряду с небольшим кол-вом III, в основном образуется  $(CF_2=CFCF_2CFCl)_2$  (IV), выход 51%, т. кип. 58°/20 мм. В аналогичных условиях из II ( $n=3$ ) при 75° получен  $(CF_2=CFCF_2CFClCF_2CF=)_2$ , т. кип. 115—120°/20 мм; последний при обработке  $Cl_2$  в УФ-свете (24 часа) превращается в II ( $n=3$ ). Дехлорирование II ( $n=3$ ) при 50—55° приводит к образованию диена  $(CF_2=CFCF_2CFClCF_2CF=)_2$ , выход 56%, т. кип. 150—152°/0,1 мм. Окислением III шел. р-ром  $KMnO_4$  в присутствии  $NaHCO_3$  при 35° (1 час) и 60° (1 час) получена  $CF_2(COOH)_2$  (V), выход 63%, т. пл. 118° (из бзл.). Обработкой эфир. р-ра  $V$   $CH_2N_2$  получен  $CF_2(COONH_2)_2$ , выход 81%, т. кип. 60—62°/12 мм, из которого получен  $CF_2(CONH_2)_2$ , т. пл. 207°. Окислением IV получена  $(CFClCF_2COOH)_2$  (VI), выход 51%, обработкой которой  $CH_2N_2$  получен эфир, т. кип. 155—158°/2—4 мм. Взаимодействие Ag-соли VI с  $Cl_2$  приводит к  $(ClCF_2CFCl)_2$ , выход 69%, который дехлорированием Zn в этаноле при 80° превращен в перфторбутадием, выход 67%. Перфторбутадием получен также пиролизом K-соли VI, выход 71%.

Р. С.

71776. Реакции высокофторированных органических соединений. Часть IX. 1H-декафтор-4-трифторметилциклогексан, нонафтор-4-трифторметилциклогексен-1 и перфтор-(3-метиладипиновая) кислота. Барлоу, Стейси, Татлоу (The reactions of highly fluorinated organic compounds. Part IX. 1H-decafluoro-4-trifluoromethylcyclohexane, nonafluoro-4-trifluoromethylcyclohex-1-ene, and perfluoro-(3-methyladipic) acid. Barlow G. B., Stacey M., Tatlow J. C.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1749—1752 (англ.)

Перфтор-(1-метил-4-изопропилциклогексан) (I), полученный фторированием л-цимола (II) с  $CoF_3$ , при взаимодействии с  $Br_2$  при 500° дает 1-бромдекафтор-4-трифторметилциклогексан (III) и 2-бромдекафторпропан (IV); с  $Cl_2$  дает 1-хлордекафтор-4-трифторметилциклогексан (V) и 2-хлордекафторпропан (VI); с толуолом (VII) дает 1H-декафтор-4-трифторметилциклогексан (VIII), дибензил (IX)

и, по-видимому, 2Н-гептафторпропан (X); Пиролиз I, а также перфтордициклогексана и перфторизопропилциклогексана отдельно каждого, в смеси друг с другом, а также с перфторметилциклогексаном при 550° дал во всех случаях смеси продуктов, из которых не удалось выделить ни одного чистого в-ва. Гидрирование V с помощью LiAlH<sub>4</sub> (V получен также парофазным фторированием CoF<sub>2</sub> и хлортолуола (XI) и п-хлорбензотрифторида (XII)), дает VIII; последний при обработке с конц. р-ром КОН отщепляет HF, образуя нафтафтор-4-трифторметилциклогексен-1 (XIII); при облучении УФ-светом XIII присоединяет как Cl<sub>2</sub>, так и Br<sub>2</sub>. Окислением XIII KMnO<sub>4</sub> получают перфтор-(3-метилдипириновую) к-ту (XIV). Декарбоксилирование К-соли XIV дает 1,Н,4,Н, гептафтор-2-трифторметилбутан (XV). Фторирование II, XI и XIII CoF<sub>2</sub> проводилось описанным способом (Barbour, Barlow, Tatlow, J. Appl. Chem., 1952, 2, 127). Из 43,8 г II при 260—280° получают 66 г I, т. кип. 144—146°,  $n_D^{20}$  1,3006. Из 248,4 г XI при 290—310° получают 107,1 г V, т. кип. 102—103°,  $n_D^{20}$  1,314. Из 359 г XII при 290—310° получают 168,4 г I, т. кип. 144—146°. При действии 25 г Br<sub>2</sub> в токе N<sub>2</sub> на 54,9 г I (18 г/час) при 510° получают 1,1 г IV, т. кип. 15—16°, и 8,8 г III, т. кип. 115,2—116,1°. Р-ция 38,2 г I (20 г/час) и Cl<sub>2</sub> (6 г/час) при 540—555° сопровождается выделением VI, т. кип. 0°. Получают 11,4 г V, т. кип. 100,7—101,7°,  $n_D^{20}$  1,315. При взаимодействии 52,9 г I (10 мл/час) и 140 мл VII (50 мл/час) выделяется 7 мл X, т. кип. < -10°, 7,9 г VIII, т. кип. 85,1—86,3°, и 7,2 г IX, т. кип. 52°. Обработав X с 10 г КОН, 20 г KMnO<sub>4</sub> и 40 мл воды в автоклаве 18 час. при 120°. Водн. фазу восстанавливают SO<sub>2</sub>, нейтрализуют, выпаривают, экстрагируют спиртом, получают 2,8 г трифторацетата К, идентифицированного в виде трифторацетамида, т. пл. 73°. 186 г V в 100 мл эфира добавляют в течение 90 мин. к 12,5 г LiAlH<sub>4</sub> в 200 мл эфира, кипятят 3 часа. Затем получают 73 г VIII, т. кип. 86,8—88°. Кипятят 24 г VIII с 20 г КОН в 25 мл воды (5 час.), получают 12 г XIII, т. кип. 75,4—75,9°,  $n_D^{20}$  1,293. Заплавляют в трубку 1,53 г XIII и 0,25 мл Br<sub>2</sub> и облучают УФ-лампой 16 час., получают I, 32 г 1,2-дигидрононафтафтор-4-трифторметилциклогексана, т. кип. 156—159°. Аналогично с Cl<sub>2</sub> получают 1,2-дихлорпропановое, выход 50%, т. кип. 129—131°. Нагревают при 115° в течение 16 час. 30 г XIII, 120 г KMnO<sub>4</sub> и 300 мл воды в автоклаве; выход XIV 22,1 г, т. пл. 60—61° (из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) ди-(3-бензилтиурониевая) соль, т. пл. 208°; диэтиловый эфир XIV, т. кип. 112°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,361; из последнего и NH<sub>3</sub> в эфир. р-ре (16 час.) получают диамид гептафтор-3-трифторметилдипириновой к-ты, выход 70%, т. пл. 168—169°. XIV подщелачивают р-ром КОН до pH 5 и выпаривают досуха; 5,3 г полученной К-соли кипятят 4 часа с 8 мл этиленгликоля, получают 1,7 г XV, т. кип. 63—65°. В отличие от обработки XV водн. КОН, действие спирт. КОН элиминирует ион F. Часть VIII см. РЖХим, 1956, 906. Л. П.

**См. также раздел Промышленный органический синтез и рефераты:** Соединения: алифатич. 71202, 71549, 71937, 72663, 72672, 72674, 72710, 73352, 73353, 73492; алицикл. 71530, 71544, 71577, 71789, 72304, 72683; ароматич. 71345, 73536, 73539, 73540, 73546, 71552, 71557, 71571—71573, 71908, 72630, 72842, 72845—72860, 72959, 72989, 73013, 73345; гетероцикл. 71520—71522, 71547, 71548, 71555, 72310, 72843, 72860, 72960—72966, 72974, 73002—73006, 73012, 73350; элементоорганич. 71534, 72287, 72308, 72958, 73138; с мечеными атомами 71174, 71588

#### ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

**71777. Синтез Л-фукозы.** Акия, Судзуки (L-フコースの合成・秋谷七郎, 鈴木茂生), 薬学雑誌,

Якугаку засси, J. Pharm. Soc. Japan, 1954, 74, № 12, 1296—1298 (япон.)

10 г L-фуцита с ацетоном превращают в 2:3, 4:5-динизопропилен-L-фуцит (I), выход 13,3 г, т. пл. 52—54°,  $[\alpha]_D^{20} + 9,4^\circ$ . К 10 г I в 500 мл воды добавляют порциями 2 г КОН и 13 г KMnO<sub>4</sub>. Избыток KMnO<sub>4</sub> разлагают 3%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, нейтрализуют CO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат упаривают в вакууме до 50 мл, промывают эфиром и экстрагируют 100 мл спирта. Экстракт упаривают до 50 мл, добавляют 50 мл ацетона и вновь упаривают. Получают К-соль 2:3, 4:5-динизопропилен-L-фуконовой к-ты (II), устойчива до 250°,  $[\alpha]_D^{18} + 7,5^\circ$ . 50 мг II и 50 мг S-бензилтиуронийхлорида в 2 мл воды (100°, 3 мин) дают S-бензилтиуроний-2:3, 4:5-динизопропилен-L-фуколат, т. пл. 123—125° (разл. из воды). 6,5 г II в 100 мл 2%-ной HCl нагревают 1 час при 100°, затем упаривают досуха в вакууме и экстрагируют 50 мл спирта. Получают L-фуколактон (III), выход 80,5%,  $[\alpha]_D^{18} + 22,5^\circ$ . 0,4 г III, 0,4 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNH<sub>2</sub>, 1 мл CH<sub>3</sub>COOH и 2 мл воды (100°, 1 час) превращают в L-фуконилфенилгидразид, т. пл. 203—205° (из воды). К 2 г III в 20 мл воды и 5 мл 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 0° добавляют порциями 200 г 2,5%-ной Na-Hg. Поддерживают кислую (на конго) р-цию, добавляя H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Добавляют 300 мл спирта и фильтруют. Фильтрат упаривают, затем добавляют 3 г Ba(OH)<sub>2</sub> (100° 1 час), отфильтровывают Ba-соль фуконовой к-ты. Фильтрат упаривают досуха; добавляют спирт и вновь фильтруют. После упаривания фильтрата в вакууме получают L-фукозу (IV), выход 0,4 г, жидкость. 0,2 г IV в 0,5 мл воды выдерживают 48 час. с 0,2 г (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>. Встряхивают с эфиром и фильтруют. Получают дифенилгидразон L-фукозы, т. пл. 200—201° (из 50%-ного сп.). Chem. Abstr., 1955, 15748. K. Kitsuta.

**71778. О новом синтезе 2-дезоксид-Д-глюкозы.** Станек, Шварц (Über eine neue Synthese der 2-Desoxy-D-glucose. Stanek J., Schwarz V.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 1, 42—45 (нем.; рез. русс.) См. РЖХим, 1955, 21285.

**71779. Метил 2-метил-α-D-глюкопиранозид и его триацетат.** Уислер, Казениак (Methyl 2-O-methyl-α-D-glucopyranoside and its triacetate. Whistler Roy L., Kazeniac Stanley J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 22, 5812—5813 (англ.)

Найдено, что ранее описанный (РЖХим, 1955, 34555) синтез производных метил-4-метил-α-D-глюкопиранозид (I) посредством метилирования 2,3-диацетил-6-тритил-α-D-глюкопиранозид (II) в действительности приводит к получению производных метил-2-метил-α-D-глюкопиранозид (III) вследствие миграции ацетильной группы во II от C<sub>(3)</sub> к C<sub>(4)</sub> под влиянием щелочности Ag<sub>2</sub>O. Образование III доказано получением 2-метил-α-D-глюкозофенилгидразона, α-D-глюкозозона и сильным правым вращением в-ва в медно-аммиачном р-ре, характерным для производных III, в то время как I вращает сильно влево. И. Л.

**71780. Дитиолы. Часть XVI. β-D-глюкозид 1,3-димеркаптопропанола-2.** Джохари, Оуэн (Dithiols. Part XVI. The O-α-D-glucoside of 1,3-dimercaptopropanol-2. Johary N. S., Owen L. N.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1299—1301 (англ.)

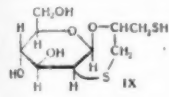
В предположении, что токсичность 1,3-димеркаптопропанола-2 уменьшится при переведении его в O-глюкозид, синтезирован β-D-глюкозид 1,3-димеркаптопропанола-2 (I) (выделен в виде Ba-соли). Конденсация C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO (II) с глицерином (III) в присутствии HClO<sub>4</sub>, которая катализирует не только первичную конденсацию II и III, но и частичную изомеризацию 1,2-изомера в 1,3-изомер, получен 1,3-бензилдиглицерин (IV). Из IV

(Carter 2-(2,3,4-тичный тетраацетат



произв. 60%-но 40 мин после бензин-бавляю 74 г 60—65°-тра п иначе групп спирта бавляю 7 мин. 40 мин ния Ва тропно горяче выход 40% D C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO (0°, 18 ният с бавыва в 40 м эфира, (из CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO фильтр водой которые бавляю т. пл. (е 8300 пере 5 мл 1 асажа Ba-сол 0,81. 1 0,3 г 99%-н фильтр в-во; п (сп.). 71781. МОСИ опти дейст Уч. азери Изуч 1950 D 1 нанной Устанс (т. ки углево 1,4888, 71782. гих 12 Хим

(Carter, Ber., 1930, 63, 1684) синтезируют 1,3-бензилден-2-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-глицерин (V), частичный кислотный гидролиз которого приводит к 2-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-глицерину (VI). VI через 1,3-ди-п-толуолсульфонат (VII) пере-



водят в (1', 3'-бисацетил тиопропил-2')-2,3, 4, 6-тетраацетил-β-D-глюкозид (VIII). Дезацетилированием VIII получают Ва-соль I (в-во нечисто); вместо свободного I получают, по-видимому, ангидропроизводное (IX). 253 г II, 216 г III и 2,5 мл 60%-ной HClO<sub>4</sub> нагревают в токе N<sub>2</sub> (80–90°, 60–70 мм.), еще через 10 мин. разбавляют эфиром, остаток после удаления эфира растворяют в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, осаждают бензином при –10°, получают IV (маточные р-ры разбавляют бензином и обрабатывают HClO<sub>4</sub>), выделяют 74 г IV, т. пл. 65–67°, и 65 г IV, т. пл. 60–65° (смесь стереоизомеров) (из бзл. + бензи, 3:4, т-ра перекристаллизации ≤ 50°, быстрое охлаждение, иначе следы HClO<sub>4</sub> вызывают обратную частичную перегруппировку в 1,2-изомер). К взвеси 29 г V в 120 мл спирта при 50° и сильно перемешивании быстро прибавляют 120 мл 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50°), перемешивают еще 7 мин., быстро охлаждают до 0° и при этой т-ре за 40 мин. нейтрализуют BaCO<sub>3</sub>. Фильтрат после отделения Ва-соль выпаривают до сиропа, высушивают азотропной отгонкой с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-спиртом, растворяют в 50 мл горячего C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и прибавляют 25 мл эфира, получают VI, выход 17,5 г (неочищ.), т. пл. 101–102° (из бзл. + эф.). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> D + 22° (с 5; вода). 14 г VI и 12,5 г п-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl в 140 мл пиридина оставляют стоять (0°, 18 час.), после чего прибавляют 5 мл воды и отгоняют большую часть р-рителя в вакууме; остаток обрабатывают HCl, выделяют масло, которое растворяют в 40 мл CH<sub>3</sub>OH (нагревание) и прибавляют 10 мл петр. эфира, получают 17,5 г VII (неочищ.), т. пл. 107–109° (из CH<sub>3</sub>OH), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> D + 1,5° (с 4; хлф.). 12 г VII и 4,7 г CH<sub>3</sub>COSK в 150 мл спирта кипятят 1 час в токе N<sub>2</sub>, фильтрат выпаривают в вакууме, остаток обрабатывают водой и HCl, из органич. слоя выделяют продукт, который растворяют в 50 мл спирта (нагревание) и прибавляют 100 мл петр. эфира, при –20° выделяется VIII, т. пл. 98–102°, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> D + 13,3° (с 6; хлф.), λ<sub>макс</sub> 2280 Å (ε 8300) (сп.). 1,1 г VIII и 20 мл 0,3 н. CH<sub>3</sub>ONa в CH<sub>3</sub>OH перемешивают в токе N<sub>2</sub> (0°, 30 мин.), затем прибавляют 5 мл 1,2 н. (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Va в CH<sub>3</sub>OH и нагревают до 35°; осаждают Ва-соль I, выход 0,8 г, содержит другие Ва-соли; отношение меркаптанной S к общей S равно 0,81. 1,9 г VIII взбалтывают при 0° в токе N<sub>2</sub> с р-ром 0,3 г Na в 20 мл спирта, прозрачный р-р обрабатывают 99%-ным кол-вом (считая на весь Na) спирт. р-ра HCl, фильтрат выпаривают, выделяют 0,95 г IX, аморфное в-во; поглощение света: точка перегиба 2250 Å (ε 400) (сп.). Часть XV см. РЖХим, 1956, 58195. Е. К.

71781. Превращения органических соединений над алумосиликатными катализаторами. Сообщение 9. Изучение оптической активности при превращении d-пинена под действием активных гли. Саттар-заде И. С., Уч. зап. Азерб. ун-та, 1955, № 9, 13–16 (рез. азерб.).

Изучено превращение d-пинена (I), т. кип. 155–157°,  $d_4^{20}$  1,4666,  $d_4^{20}$  0,8608, [α] D + 38,05°, над активированной асканской глиной (25% от веса I, 3 часа, 150°). Установлено образование левовращающих низкокипящих (т. кип. 45–100°) и полициклич. (т. кип. 160–190°) углеводородов, наряду с пинаном, т. кип. 168–171°,  $n_D^{20}$  1,4888,  $d_4^{20}$  0,8489, [α] D + 32°, или его изомерами и, возможно, циклоом. Сообщение 8, РЖХим, 1955, 7401. С. К. 71782. Реакции транс-π-кетокамфоры и некоторых других альдегидов с тиолами. Исидатэ, Хасимо-

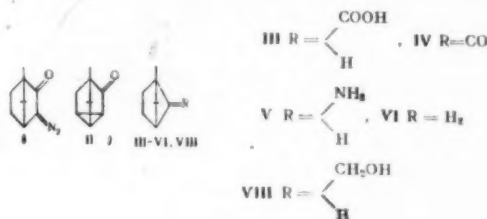
то (トランス-π-オキソ樟腦並びに他アルデヒド類とチオールと反応. 石館守三, 橋本嘉幸.), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1956, 76, № 1, 73–77 (япон.).

С целью получения стимуляторов дыхательной и сердечной деятельности изучена р-ция меркаптоацетамида (I) и цистеина с транс-π-кетокамфорой (II), а также с другими алифатич. и ароматич. альдегидами. Найдено, что р-ция II, 10-кетокамфоры, формальдегида и ацетальдегида с I в спирт. р-ре проходит с образованием 2-замещ. производных тиазолидона, в то время как ароматич. альдегиды, напр. бензальдегид, п-нитробензальдегид и п-диметиланинобензальдегид в тех же условиях дают полимеркапаль, который можно превратить в соответствующее тиазолидоновое производное при действии безводн. ZnCl<sub>2</sub>. Найдено, что 2-(транс-π-апокамфорил)-4-карбокситиазолидон, полученный из d-II и l-цистеина, легко диссоциирует в водн. р-ре на свои компоненты, и в р-ре с содержанием 2·10<sup>-4</sup> M обоих компонентов не наблюдается заметного образования продукта присоединения.

С. А. 71783. О реакциях, протекающих при освещении. IV.

Производные бицикло-[1,1,2]-гексана, образующиеся при перегруппировке диазокамфоры на свету. Хорнер, Шпичка (Über Lichtreaktionen IV: Bicyclo-[1,1,2]-hexan-Derivate als Ergebnis der Umlagerung des Diazoamphers im Licht. Horner Leopold, Spietschka Ernst), Chem. Ber., 1955, 88, № 7, 934–939 (нем.).

Термич. расщепление диазокамфоры (I) приводит к перидициклокамфанону (II), в то время как при фотолизе I в воде образуется 1,6,6-триметилбицикло-[1,1,2]-гексанкарбонвая-2-к-та (III). При проведении последней р-ции в среде спирта получают этиловый эфир III, в присутствии анилина, диэтиламина или гидразина I дает соответственно анилид, диэтиламин или гидразид III, откуда следует, что промежуточным продуктом при превращении I в III является кетен (IV). Расщеплением по Шмидту III превращают в 1,6,6-триметил-2-аминобицикло-[1,1,2]-гексан (V). Попытки превращения III в 1,6,6-триметилбицикло-[1,1,2]-гексан (VI) декарбоксилированием в присутствии Сипорошка, ВаО, натронной извести или диметилформамида не удалось. При обработке бромом в присутствии красного Р III превращается в изомерную к-ту (VII), отличающуюся от VI ориентацией COOH-группы. Восстановление метилового эфира III LiAlH<sub>4</sub> приводит к 1,6,6-триметил-2-оксиметилбицикло-[1,1,2]-гексану (VIII). Восстановить VIII в VI по методу Альдера (РЖХим, 1955, 26128) не удалось. 1,8 г I в смеси 70 мл диоксана и 10 мл воды освещают по



ранее описанному методу (Horner L., Liebigs Ann. Chem., 1951, 573, 17), р-ритель отгоняют и выделяют III, выход 1,3 г, т. пл. 111° (из разб. CH<sub>3</sub>COOH). Этим же методом из 2,7 г d-I получают (+)-III, выход 60%, т. пл. 101°, [α] D + 13,8° (с 10); метиловый эфир, т. кип. 100°/18 мм., [α] D + 29,05° (с 1). Аналогично из 1,1 г I в 80 мл спирта синтезируют этиловый эфир III, выход 1,6 г, т. кип. 105–108°/16 мм. Освещением 1,8 г I и 1 г анилина в среде C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> получают анилид III, выход 1,6 г, т. пл. 131° (из сп.). При освещении 1,7 г I и 1 г диэтиламина в 80 мл диоксана



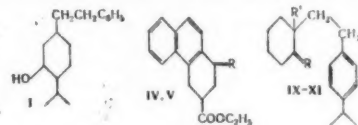
образуется диэтиламин III, выход 1,5 г, т. кип. 144—146°/16 мм. Аналогично, но в присутствии абс. спирта 1,8 г III и 10 мл гидразингидрата дают гидразид III, выход 1,2 г, т. пл. 95°. К смеси 4 г гидразида III в 12 мл 2 н. HCl, 10 мл воды и 25 мл эфира добавляют при 0° р-р 2 г NaNO<sub>2</sub> в 5 мл воды. Полученный неочищ. азид превращают освещением в среде спирта в уретан, выход 3 г, т. кип. 150—160°/16 мм, который нагревают (120°, 3 часа) с 20 мл конц. HCl в запаянной ампуле. К продукту р-ции добавляют эфир, щелочь и получают V, выход 0,5 г, т. кип. ~75°/16 мм. К 8,5 г III и 0,5 г красного Р добавляют 16,5 г брома, по окончании р-ции смесь нагревают 30 мин. на водяной бане, перегоняют в вакууме и дистиллат разлагают водой. Получают VII, выход ~4 г, т. пл. 125° (из разб. CH<sub>3</sub>COOH). 9 г метилового эфира (+)-III восстанавливают с помощью 4 г LiAlH<sub>4</sub> в 130 мл эфира (кипение 1 час) до VIII, выход 65%, т. кип. 108—110°/18 мм, т. пл. 76° (возгонка), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +3,5° (с 2); 3,5-динитробензоат (из разб. VIII), т. пл. 98°. При расщеплении (+)-III по Курциусу наряду с небольшим кол-вом первичного амина образуется изомерная к-та, т. пл. 82°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -28,7° (с 1,3). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> определены в CHCl<sub>3</sub>. Сообщение III см. Chem. Ber., 1952, 85, 993. Л. Б.

**71784. Получение производных нопола. I. Синтез производных нопола, исходя из нопилмагнийхлорида. А. Ларр, Берж (Préparation de dérivés du nopol. I. Synthèses à partir du chlorure de nopylmagnésium. Allard Jean, Berge Robert), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1399—1408 (франц.)**

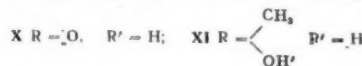
Описан синтез следующих производных нопола (I): нопилхлорида (II), нопадина (III), гомопинена (IV), нопилформальдегида (V), нопилмуравьиновой к-ты (VI), метилнопилкарбинола (VII), этилнопилкарбинола (VIII), метилнопилкетона (IX). Строение IV доказано окислением до гомопиноновой к-ты (X). I получают нагреванием при 170—180° в автоклаве смеси 600 г скипидара и 25 г параформальдегида; перегонкой выделяют 75 г I, т. кип. 116—118°/15 мм,  $n_D^{25}$  1,4915,  $d_4^{25}$  0,9660, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> от -33° до -34° (10 см); п-нитробензоат, т. пл. 69,5—70° (из CH<sub>3</sub>OH), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -22,2° (0,12 г/мл, эф.); 3,5-динитробензоат, т. пл. 68—68,5° (из CH<sub>3</sub>OH), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -23° (0,105 г/мл, эф.). Медленным прибавлением р-ра 100 г I в 200 г петр. эфира к смеси 125 г PCl<sub>5</sub> и 200 г петр. эфира при ~40° получают II, выход 55 г, т. кип. 103—104°/15 мм и 72—73°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,4950,  $d_4^{25}$  1,0135, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -31,1°. Действием на нопилат Na (получен взаимодействием I с NH<sub>2</sub>Na) CH<sub>3</sub>I или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I получают метиловый эфир I, т. кип. 56°/0,7 мм,  $n_D^{25}$  1,4692,  $d_4^{25}$  0,9163, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -29,45°, или этиловый эфир I, т. кип. 61°/0,7 мм,  $n_D^{25}$  1,4662,  $d_4^{25}$  0,9041, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -25,7°. Смесь 40 г I, 10 г KOH, 50 г этиленгликоля, 0,2 г фенил-β-нафтиламина нагревают с отгонкой образующихся углеводородов и воды. Из углеводородной фракции перегонкой выделяют III, т. кип. 86—87°/32 мм,  $n_D^{25}$  1,5022,  $d_4^{25}$  0,8856, α<sub>D</sub><sup>25</sup> +17° (10 см), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +19,2°; аддукт с маленовым ангидридом, т. пл. 133° (из эф.-петр. эф.). Гидролизом нопилмагнийхлорида (XI), полученного обычным путем (в эфире, атмосфера N<sub>2</sub>, затравка C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br) и последующей перегонкой с водяным паром и разгонкой получают IV, выход ~50%, т. кип. 65—65,5°/15 мм,  $n_D^{25}$  1,4683,  $n_D^{20}$  1,4720,  $d_4^{25}$  0,8640,  $d_4^{20}$  0,8670, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -39,4°. Из остатка, не отгоняющегося с водяным паром, перегонкой выделяют динопил (?), т. кип. 138—141°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,5128,  $d_4^{25}$  0,9537, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -43,2°. Окислением 33 г IV (69,5 г KMnO<sub>4</sub>, 14,5 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 45 г воды, 660 г льда, перемешивание 2,5 часа) получают 25 г продукта, из которого вымораживанием выделяют 3 г оптически не-

активной X, т. пл. 85—86° (из эф.-петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 196—197° (из CH<sub>3</sub>OH); жидкий остаток (изомер X) дает семикарбазон, т. пл. 218—219° (из CH<sub>3</sub>OH); оксим, т. пл. 144—145° (из CH<sub>3</sub>OH). Смесь 0,75 моля II, 22 г Mg, 500 мл эфира и 0,75 моля этилового эфира ортомуравьиной к-ты кипятят 6 час.; гидролиз полученного ацетала V (нагревание 30 мин. с 50 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 450 мл H<sub>2</sub>O) приводит к V, который очищают через бисульфитное соединение и затем перегонкой, выход 18%, т. кип. 116—117°/15 мм,  $n_D^{25}$  1,4835,  $d_4^{25}$  0,9574, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -45°; семикарбазон, т. пл. 109—110° (из CH<sub>3</sub>OH), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -36,6° (0,038 г/мл, сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 105—106° (из 95°-ного сп.); оксим, жидкий, т. кип. 125—127°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,5055,  $d_4^{25}$  1,0009, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -39,1°. Окислением 2,4 г V при помощи Ag<sub>2</sub>O получают 2 г VI, т. кип. 135°/2 мм,  $n_D^{25}$  1,4883,  $d_4^{25}$  1,0272, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -37°. VI также синтезируют действием твердой CO<sub>2</sub> на III, выход ~50%; метиловый эфир VI, т. кип. 88—88,5°/0,8 мм,  $n_D^{25}$  1,4744,  $d_4^{25}$  0,9890, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -36,5°; этиловый эфир VI, т. кип. 89°/0,7 мм,  $n_D^{25}$  1,4721,  $d_4^{25}$  0,9735, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -31,8°. п-Бромфенацетилловый эфир VI, т. пл. 92—92,5° (из сп.). Гидрированием VI в CH<sub>3</sub>COOH в присутствии Pt получают дигидронопилмуравьиновую к-ту, т. пл. 38,5—39° (из водн. CH<sub>3</sub>OH). VII синтезируют конденсацией CH<sub>3</sub>CHO с XI в атмосфере N<sub>2</sub>, выход 30%, или конденсацией V с CH<sub>3</sub>MgI, выход 95%, т. кип. 136—136,5°/16 мм,  $n_D^{25}$  1,4870,  $d_4^{25}$  0,9448, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -32,1°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 94—95° (из CH<sub>3</sub>OH). Окислением р-ра 10 г VII в 25 г CH<sub>3</sub>COOH с помощью CrO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>COOH (50% 3 часа) получают 7 г IX; семикарбазон, т. пл. 179° (из CH<sub>3</sub>OH), из которого выделяют чистый IX, т. кип. 133—134°/17 мм,  $n_D^{25}$  1,4813,  $d_4^{25}$  0,9460, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -34°. Конденсация V с C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr приводит к VIII, выход 95%, т. кип. 147—148°/17 мм,  $n_D^{25}$  1,4860,  $d_4^{25}$  0,9385, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -29,3°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 90—91° (из CH<sub>3</sub>OH). Даны спектры комб. расс. I, III, IV, гомопинена, пинана, миртенола, α-пинена. Е. С.

**71785. Терпены. VIII. Превращение (±)-бензилденпинперитона в 3-изопропилфенантрен. Бардхьян А. Дхья (Terpene compounds. Part VIII. The conversion of (±)-benzylidenepiperitone into 3-isopropylphenanthrene. Bardhan J. C., Adhya R. N.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 260—263 (англ.)**  
(±)-Бензилизомерид (I), полученный ранее из (±)-бензилденпинперитона (II), дает при циклодегидратации под влиянием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и последующем дегидрировании с Se 3-изо-



IV R = O; V R = H; IX R = O, R' = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;



пропилфенантрен (III). Строение III доказано встречным синтезом из этилового эфира 1,2,3,4-тетрагидро-1-кетифенантренкарбоновой-3 к-ты (IV), образующего при восстановлении по Клемменсену этилового эфира (V) 1,2,3,4-тетрагидрофенантренкарбоновой-3 к-ты (Va). Р-ция V с CH<sub>3</sub>MgI и последующая дегидратация, каталитич. гидрирование и дегидрогенизация с Se приводят к III. Другой синтез III осуществлен из 2-п-изопропилфенилэтилового

спирта (VI). Полученный из VI бромид (VII) конденсируется с этиловым эфиром 2-кетопятичленоксанкарбоновой к-ты (VIII) в этиловый эфир 2-кето-1-(2-п-изопропилфенил-этил)-циклогексанкарбоновой к-ты (IX), образующий при щел. гидролизе и декарбоксилировании 2-(2-п-изопропилфенил-этил)-циклогексанон (X). Р-ция X с  $\text{CH}_3\text{MgI}$  приводит к 1-метил-2-(2-п-изопропилфенил-этил)-циклогексанолу (XI), дающему при циклизации посредством  $\text{P}_2\text{O}_5$  1,2,3,4,9,10,13,14-октагидро-13-метил-3-изопропилфенантрен (XII). Дегидрированием XII с Se получен III. Полученные данные подтверждают ранее предложенную структуру II (Read и др., J. Chem. Soc., 1921, 779; 1922, 574; 1936, 1598). 6 г I и 12 г  $\text{P}_2\text{O}_5$  нагревают 6 час. при 170–180°. Продукт р-ции нагревают еще 6 час. с  $\text{P}_2\text{O}_5$  при 170–180° и затем отгоняют в вакууме жидкостью (4,6 г) с т. кип. 135–140°/5 мм. Последнюю нагревают с 9,2 г Se 20 час. при 315–320° и выделяют III, выход 3,82 г в виде пикрата, т. пл. 128–129° (из сп.). Из пикрата регенерируют чистый III, т. кип. 173°/5 мм; стифнат, т. пл. 142–143° (из сп.); тринитробензолат, т. пл. 138–139° (из сп.). 10 г IV, 50 г амальгамированного Zn, 10 мл воды, 2 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 40 мл конц. HCl и 25 мл толуола кипятят 48 час., добавляют через каждые 12 час. по 10 мл конц. HCl. Продукт р-ции этерифицируют (3%-ный спирт, р-р HCl, 12 час.) и разгонкой выделяют фракцию с т. кип. 195–198°/4 мм (5,8 г). Щел. гидролиз последней (10%-ный спирт, р-р KOH) приводит к Va, т. пл. 205–206° (из сп.). Этерификацией Va получают V, т. кип. 195–198°/4 мм. 5 г V в эфире добавляют к эфирному р-ру  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (из 2,9 г Mg и 8,5 мл  $\text{CH}_3\text{I}$ ), охлаждают смесь до –10°, выдерживают ее 12 час. и кипятят 5 час. Продукт р-ции (т. пл. 90–92°, выход 6 г) кипятят 1 час с водно-спирт. р-ром KOH и полученный продукт нагревают (150°, 1 час) с 10,5 г  $\text{KHSO}_4$ . После обработки получают жидкость (4,4 г) с т. кип. 189–190°/4 мм, которую гидрируют с Pd/C в спирте. Продукт гидрирования (4 г, т. кип. 173°/4 мм) нагревают с 8 г Se (315–320°, 24 часа) и выделяют III, выход 3,6 г. Р-р 25 г окиси этилена в 50 мл эфира добавляют к эфирному р-ру реактива, полученного из 5,4 г Mg и 44,7 г 4-бромкумола, смесь выдерживают 12 час. на холоду и после обычной обработки выделяют VI, выход 18,5 г, т. кип. 136–140°/13 мм. 18 г VI и 5,2 г  $\text{PBr}_3$  нагревают 1,5 часа при 100°, смесь выливают в воду и эфиром экстрагируют VII, выход 21 г, т. кип. 127–130°/13 мм. К 6,8 г тонко-измельченного K в 100 мл ксилола добавляют при охлаждении 29,7 г VIII и затем 39,7 г VII. Смесь нагревают 40 час. при 152–157° и после обработки получают IX, выход 32,3 г, т. кип. 191–193°/4 мм. Смесь 16 г IX, 10 г KOH, 10 мл воды и 18 мл спирта кипятят 1 час; продукт р-ции перегоняют над  $\text{Ba(OH)}_2$  при 315° и из дистиллата выделяют X, т. кип. 157–160°/4 мм; семикарбазон, т. пл. 132–133° (из водн. сп.). 6,2 г X дают при конденсации с  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (из 0,8 г Mg) (нагревание 1 час) XI, выход 6,2 г, т. кип. 160°/3 мм. 5,8 г XI и 12,4 г  $\text{P}_2\text{O}_5$  нагревают в ранее указанных условиях (Bardhan, Sengupta, J. Chem. Soc., 1932, 2520) и выделяют XII, выход 4,3 г, т. кип. 136–137°/4 мм. Дегидрогенизация 4 г XII с 8 г Se (320–325°, 26 час.) приводит к III, выход 2,6 г. Сообщение VII см. J. Chem. Soc., 1951, 3195. Л. Б. 71786. Терпены. Часть IX. Метод получения гомоапокамфорной кислоты. Адхья, Гхош, Бардхан (Terpene compounds. Part IX. A method of formation of homoapocamphoric acid. Adhya R. N., Ghosh A. C., Bardhan J. C.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 358–361 (англ.)

Подтверждено, что продукт, образующийся при конденсации Na-малонового эфира с этиловым эфиром  $\alpha,\alpha'$ -дибром- $\beta,\beta'$ -диметилглутаровой к-ты (Perkin, Thorpe, J. Chem. Soc., 1901, 79, 729), представляет собой (I) (см. Toivonen, Acta Soc. scient. fennicae, Phys.-math. Cl. I, 1922, 26, 1). I легко конденсируется  $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , образуя этиловый эфир 1,3,4-триэтоксикарбонил-2,2-ди-

метил-5-кето- $\Delta^3$ -циклопентилуксусной к-ты (II). При каталитич. гидрировании II дает этиловый эфир 1,3,4-триэтоксикарбонил-2,2-диметил-5-кетопятичленоксануксусной к-ты (III), превращающийся при кислотном гидролизе в 3-карбокси-2,2-диметил-5-кетопятичленоксануксусную к-ту (IV). Восстановление IV по Кижнеру приводит к гомоапокамфорной к-те (V). Строение V подтверждено встречным синтезом из этилового эфира 2,2-диметил-3-кетопятичленоксанкарбоновой к-ты (VI), образующего при конденсации с  $\text{CH}_2(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$  этиловый эфир  $\alpha$ -циано- $\alpha'$ -(3-этоксикарбонил-2,2-диметилциклопентилиден)-уксусной к-ты (VII). Каталитич. гидрирование VII и последующий гидролиз приводят к V. При р-ции с HCl и последующей дегидратации и гидролизе VI дает 2,2-диметил- $\Delta^3$ -циклопентендикарбоную-1,3 к-ту (VIII), превращающуюся при гидрировании и последующем гидролизе в цис-апокамфорную к-ту (IX). Превратить ангидрид IX в VI методом Комппа (Комппа, Берг, 1914, 44, 1541) не удалось. К суспензии 15 г I в  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют 6 мл  $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , смесь кипятят 40–45 час., добавляют воду, бензольный слой промывают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , сушат и отгоняют II, выход 14,5 г, т. кип. 195–196°/4 мм,  $n_D^{21.5}$  1,4804,  $d_4^{21.5}$  1,1530. 39 г II гидрируют с  $\text{PtO}_2$  в спирте до III, выход 36,6 г (неочищ.), т. кип. 190–191°/4 мм, т. пл. 75–76° (из петр. эф.). Смесь 9 г III и 50 мл конц. HCl кипятят 20 час., упаривают досуха и выделяют IV, выход 4,2 г, т. пл. 183–184° (из воды); семикарбазон IV, т. пл. 228° (разл.; из воды); этиловый эфир IV, т. кип. 155°/4 мм. 1 г семикарбазона IV нагревают с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 1,2 г Na) в спирте 26 час. при 180–190°. После отгонки р-рителя и подкисления получают V, т. пл. 202–203° (из воды). V сбрасывается также при восстановлении IV по Клемменсену. К р-ру 18 г этилового эфира  $\alpha\beta$ -дициано- $\beta$ -метилмасляной к-ты в 40 мл  $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  добавляют 1 мл 30%-ного метанольного р-ра KOH и затем 6 г  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  в 20 мл  $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (30 мин.). Смесь выдерживают 2 часа при 40–45° и после обработки получают этиловый эфир 2,3,5-трициано-2-метилпентанкарбоновой-3 к-ты, выход 18 г, т. пл. 185–190°/8 мм, образующий при кислотном гидролизе 4-метилпентантрикарбоную-1,3,4 к-ту, т. пл. 155°. Смесь HCN (из 10 г KCN) у 5 г VI выдерживают 12 час. при 0°, добавляют 2 капли конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , удаляют избыток HCN и нагревают остаток 1 час при 140–150° с 85 мл пиридина и 23 мл  $\text{POCl}_3$ . Продукт р-ции кипятят 20 час. с 70 мл конц. HCl и выделяют VIII, выход 4,3 г, т. пл. 212° (из воды). 2 г VIII гидрируют в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с  $\text{PtO}_2$  до IX, т. пл. 205–206° (из воды). Действием  $\text{CH}_3\text{COCl}$  на IX синтезируют ангидрид IX, т. пл. 177° (из хлф.-петр. эф.). Смесь 11,4 г VI, 7 мл  $\text{CH}_2(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$ , 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 3,8 г  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  нагревают 3 часа при 150–160°, бензольный слой промывают водой и перегонкой выделяют VII, выход 11,3 г, т. кип. 200–202°/12 мм. 10,2 г VII гидрируют в спирте с Pd/C до этилового эфира  $\alpha$ -циано- $\alpha'$ -(3-этоксикарбонил-2,2-диметилциклопентилиден)-уксусной к-ты (X), выход 9,3 г, т. кип. 195–197°/12 мм. Гидролиз 10,3 г X (нагревание 6 час. с конц. HCl) приводит к V, выход 3 г.

71787. Гидродекстропимаровые кислоты. Ле-Ван Тхой, Урго (Sur les acides hydro-dextropimariques Le-Van-Thoi, Ourgaud Janine), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 205–211 (франц.)

Гидрирование спирт. р-ра резината Na в присутствии скелетного Ni приводит к дигидродекстропимаровой к-те (I), выход 7%, т. пл. 249°,  $[\alpha]_D^{25} + 23^\circ$ ; метиловый эфир, т. пл. 80° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 17^\circ$ . При дальнейшем гидрировании I над Pt в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуется тетрагидродекстропимаровая к-та (II) с транс-сочле-

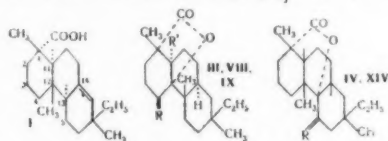
12\*

нением колец *A/B*, т. пл. 198°,  $[\alpha]_D^{25} + 55^\circ$ ; метиловый эфир,  $[\alpha]_D^{25} + 49^\circ$ . Действие конц.  $H_2SO_4$  на **I** приводит либо к  $\gamma$ -лактону (**III**) (перемешивание 1 час с  $H_2SO_4$  при  $-5^\circ$ ), выход колич., т. пл. 100° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} - 17^\circ$ , либо к  $\delta$ -лактону (**IV**) (перемешивание 5 час. с  $H_2SO_4$  при  $20^\circ$ ), выход колич., т. пл. 142° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D^{25} - 45^\circ$ . Под действием  $H_2SO_4$  при  $20^\circ$  **III** количественно превращается в **IV**. Омыление **III** кипячением (5 час.) с 10%-ным р-ром  $C_4H_9OK$  в  $C_4H_9OH$  или сплавление **III** с  $K_2CO_3$  при  $120^\circ$  приводят к 12  $\alpha$ -окситетрагидропсевдоекстропимаровой к-те (**V**), т. пл. 248° (из эф.),  $[\alpha]_D^{25} + 33^\circ$ ; метиловый эфир, т. пл. 70° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 19^\circ$ . При нагревании или действии к-т **V** легко лактонизируется, образуя **III**;  $\Delta^{(12)}$ -дигидропсевдоекстропимаровая (**VI**) и  $\Delta^{(12)}$ -дигидропсевдоекстропимаровая (**VII**) к-ты при этом не образуются. Однако продолжительное кипячение (113 час.) **V** с 10%-ным р-ром гликолята **K** приводит к **VI**, выход 98%, т. пл. 160° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 169^\circ$ ; метиловый эфир, т. пл. 85° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} + 158^\circ$ . Взаимодействие **III** с  $CH_3MgI$  протекает аномально и в случае эквимольных соотношений **III** и  $CH_3MgI$  (кипчение 8 час. в среде  $C_6H_6$ ) приводит к **VII**, выход 68% (неочищ.), т. пл. 148° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} - 42^\circ$ ; метиловый эфир, т. пл. 50° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D^{25} - 30^\circ$ ; действие на **III** избытка  $CH_3MgI$  приводит к **VI**, выход 60%. При нагревании с  $CH_3MgI$  **VII** частично изомеризуется (на 49%) в **VI**, а при более продолжительном нагревании с  $CH_3MgI$  целиком превращается в **VI**. Такая же изомеризация (на 46%) происходит и при кипячении **VII** с 10%-ным р-ром гликолята **K** в этиленгликоле. **VI** и **VII** устойчивы в присутствии  $CH_3COOH$ , но легко лактонизируются под действием минер. к-т, образуя **III**. Действие  $NOCl$  на **VI**, **VII** и **I** приводит соответственно к оксиминопроизводному (**VIII**), т. пл. 195° (из хлф.- $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D^{25} - 34^\circ$  (хлф.), нитрозопроизводному (**IX**), т. пл. 68° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D^{25} - 875^\circ$ , и хлорнитрозопроизводному с т. пл. 180°,  $[\alpha]_D^{25} + 6,5^\circ$ . **VII** лишь с трудом гидрируется в присутствии  $Pt$ , в то время как гидрогенизация **VI** в  $CH_3COOH$  над  $Pt$  протекает легко и приводит к тетрагидропсевдоекстропимаровой к-те (**X**) с *транс*-сочленением колец *A/B*, т. пл. 190° (из сп.-ацетона),  $[\alpha]_D^{25} - 15^\circ$ , идентична с к-той, полученной восстановлением **III** по Клемменсену; метиловый эфир **X**, т. пл. 55° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D^{25} - 12^\circ$ . **IV** значительно более устойчив, чем **III**, и не изменяется при длительном действии  $C_4H_9OK$ . Однако нагревание (72 часа) **IV** с 10%-ным р-ром гликолята **K** приводит к  $\Delta^{(13)}$ -дигидро-11 $\beta$ -декстропимаровой к-те (**XI**), выход 66%, т. пл. 139° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 12^\circ$ ; метиловый эфир,  $[\alpha]_D^{25} + 35^\circ$ . Кипячение (20 час.) эквимольных кол-в **IV** и  $CH_3MgI$  в толуольном р-ре приводит к к-те (**XII**), выход 17,8%, т. пл. 179° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} - 35^\circ$  (выделена и очищена через соль с циклогексилламинем, т. пл. 132° (из этилацетата-сп.),  $[\alpha]_D^{25} - 19^\circ$ , а при ки-

$[\alpha]_D^{25} - 20^\circ$ . Кипячение (140 час.) 1 моля **IV** с 1,5 моля  $CH_3MgI$  приводит к к-те (**XIII**), выход 56%, т. пл. 150° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 120^\circ$ , которая очищена через соль с бутаноламинном, т. пл. 138°,  $[\alpha]_D^{25} + 120^\circ$ ; метиловый эфир **XIII**,  $[\alpha]_D^{25} + 85^\circ$ ; при более продолжительном кипячении (220 час.) образуется смесь **XI** и **XIII**, а при дальнейшем увеличении продолжительности нагревания (300 час.) единственным продуктом р-ции становится **XI**, выход 56%. **XI**, **XII** и **XIII** устойчивы в  $CH_3COOH$ , но под действием конц.  $H_2SO_4$  лактонизируются, образуя **IV**. Лактонизация **XI** под действием  $HCl$  протекает очень быстро уже на холоду, а **XII** и **XIII** устойчивы даже при нагревании с  $HCl$ . Действие  $NOCl$  на **XI** приводит к оксиминопроизводному (**XIV**), т. пл. 142° (из хлф.- $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 67^\circ$  (хлф.), а **XII** и **XIII** дают хлорнитрозопроизводные с т. пл. 138°,  $[\alpha]_D^{25} + 12^\circ$  (хлф.) и т. пл. 212°,  $[\alpha]_D^{25} - 22^\circ$  (хлф.). Вероятно, **XII** и **XIII** являются стереоизомерами  $\Delta^{(14)}$ -дигидро-11 $\beta$ -декстропимаровой к-ты. Гидрирование **XI** над  $Pt$  в  $CH_3COOH$  приводит к тетрагидро-11 $\beta$ -декстропимаровой к-те (**XV**) с *цис*-сочленением колец *A/B*, т. пл. 134° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} + 28^\circ$ , которая очищена через соль с диэтиламинном, т. пл. 115° (из ацетона-сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 16^\circ$ ; метиловый эфир **XV**, т. пл. 63°,  $[\alpha]_D^{25} + 12^\circ$ ; **XV** идентична с к-той, полученной с выходом 20% при восстановлении **IV** по Клемменсену. Приведены спектры комб. расс. **III**, **IV**, **XI** и метиловых эфиров **I**, **VI** и **VII**. Оптич. вращение определено в спирте.

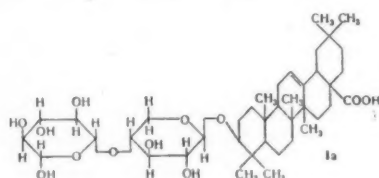
Л. Х.  
71788. Сапонины из древесины. Часть II. Дальнейшее изучение сапонинов из морабукен (*Mora gonggripili* Kleinh.). Фармер, Лейдло (Wood saponins. Part II. Further studies on the saponins from Morabukea (*Mora gonggripili* (Kleinh.) Sandwith). Farmer R. H., Laidlaw R. A., J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4201—4205 (англ.).

При гидролизе сапонина S II (**I**), выделенного из древесины морабукен (см. часть I, РЖХим, 1955, 5704), были получены олеаноловая к-та (**II**) (37%) и смесь сахаров, содержащая 9 ч. глюкозы (**III**), 4 ч. ксилозы (**IV**) и очень мало галактозы (**V**). Метилирование **I** и последующий гидролиз привели к 2,3,4,6-тетра-О-метил- $\beta$ -глюкозе (**VI**), 3,4,6-три-О-метил- $\beta$ -глюкозе (**VII**), 2,4-ди-О-метил- $\beta$ -глюкозе (**VIII**), 2,3-ди-О-метил- $\beta$ -ксилозе (**IX**), 2,4-ди-О-метил- $\beta$ -ксилозе (**X**), 2,3,4,6-тетра-О-метилгалактозе (**XI**), три-О-метилгалактозам (**XII**), 2-О-метил- $\beta$ -ксилозе (**XIII**) и 3-О-метил- $\beta$ -ксилозе (**XIV**). Окислением **I** с  $HJO_4$  с последующим расщеплением (с  $C_6H_5NHNH_2$ ) метилированием и гидролизом получены метиловый эфир **II** (**IIa**), **IX** и 2,3,4-три-О-метил- $\beta$ -ксилоза (**XV**). Из этих



III R = H<sub>2</sub>, R' = H; IV R = H<sub>2</sub>; V R = NOH, R' = H; IX R = H<sub>2</sub>, R' = NO; XIV R = NOH

печении в течение 230 час. образуется смесь **XI** (выделена и очищена через соль с диэтиламинном, т. пл. 115° (из сп.-ацетона),  $[\alpha]_D^{25} - 36^\circ$ ), и **XII**; метиловый эфир,



опытов делается вывод о наличии в **I** структурного фрагмента (**Ia**). Омылением **I** спирт.  $HCl$  получают **II**, т. пл. 303°. При ацетилировании 20 г **I** дают 24,5 г ацетата,  $[\alpha]_D^{25} - 13^\circ$  (с 1,0), который (9 г) при обработке 0,4 н. р-ром  $NaOH$  регенерирует 4,8 г **I**. При омылении **I** 4 н.  $H_2SO_4$  (100°, 7 час.) выделяют 37% **II** и смесь сахаров, разделенных хроматографированием на бумаге. 10,5 г ацетата **I** при обработке  $(CH_3O)_2SO_2$  и  $NaOH$ , а затем  $CH_3I$  и  $Al_2O_3$  дают 6,3 г метилированного продукта,



$[\alpha]_D^{20} - 10^\circ$  (с 2,01). Последний (5,8 г) кипятят с метанольным р-ром HCl (5,5 часа), а затем омыляют 1 н.  $H_2SO_4$  (100°, 9 час.). Получают 1,9 г **IIa**, т. пл. 196° (из  $CH_3OH$ ); из маточного р-ра выделяют 3,6 г метилированных сахаров. Фракционирование последних на целлюлозе и хроматографирование фракций на бумаге привело к следующим продуктам: 1) **VI**, 54,2%,  $R_g$  1,00, т. пл. 94°,  $[\alpha]_D^{20} + 98^\circ$  (5 мин.),  $+ 87^\circ$  (1 час.),  $+ 81^\circ$  (24 часа) при с 1,1 в воде; 2) тетра-О-метилгалактопиранса, деметилированием которой получены **III** и **V**, причем установлено, что **III** находится в продукте в виде 2,3,4-три-О-метилпроизводного; 3) **VII**, 15,7%, т. пл. 95—96° (из эф.),  $[\alpha]_D^{20} + 45^\circ$  (5 мин.),  $+ 50^\circ$  (15 мин.),  $+ 63^\circ$  (1 час.),  $+ 73^\circ$  (4 часа),  $+ 79^\circ$  (24 часа) при с 0,985 в воде, окислением которой  $H_2O_2$  получена три-О-метилальдоза, 97%, а полным метилированием **VI**, т. пл. 91°,  $R_g$  1,00; 4) **IX**, 3,9%,  $[\alpha]_D^{20} + 25^\circ$  (с 0,48; вода), окислением которой  $H_2O_2$  получен  $CH_2O$ ; анилинное производное **IX**, т. пл. 121—123°; 5) **X**, 2,3%, т. пл. 105°; 6) **V** с примесью **III**; 7) **VIII**, 2,1%, который при окислении  $H_2O_2$  дал  $CH_2O$ ; 8) смесь **XIII** и **XIV**, из которой выделены **XIII**, т. пл. 138°, и, при обработке  $C_6H_5NH_2$ , 3-О-метил-N-фенил- $\beta$ -килозамин, т. пл. 137°. Обработка смеси  $Br_2$  привела к лактону,  $[\alpha]_D^{20} + 73^\circ$  (6 час.),  $+ 69^\circ$  (76 час.),  $+ 55^\circ$  (295 час.),  $+ 50^\circ$  (504 часа) при с 0,974 в воде, который при действии метанольного  $NH_3$  дал амид. Обработка смеси **XIII** и **XIV** гипохлоритом и семикарбазидом привела к гидразидкарбонамиду, т. пл. 256°. При обработке 9 г **I** р-ром  $Na_2O_4$  (20°, 8 дней) и затем  $C_6H_5NHNH_2$  и  $CH_3COOH$  (20°, 14 дней; 100°, 30 мин.; 20°, 24 часа) было получено 2,8 г продукта, который ацетилировался в 2,2 г ацетата (**XVI**),  $[\alpha]_D^{20} + 8^\circ$  (с 0,5; ацетон). Р-р 0,55 г **XVI** в ацетоне обрабатывают 0,4 н. р-ром  $NaOH$  (20°, 12 час.), после чего омыляют 1 н.  $H_2SO_4$  в **III** и **IV**. Метилирование 1,6 г **XVI** привело к 1,23 г сиропа, омылением 1,05 г которого метанольной  $HCl$  (75°, 7 час.) и 1 н.  $H_2SO_4$  (100°, 9 час.) получен **IIa**, т. пл. 188—189° (из  $CH_3OH$ ), и смесь сахаров, разделенных хроматографированием на бумаге на 45,8 мг **XV** и 54,8 мг **IX**. Из **IX** получен 2,3-ди-О-метил-N-фенил- $\beta$ -килозамин, т. пл. 110—112°. Попытки разделения **I** путем хроматографирования на бумаге успеха не имели.  $[\alpha]_D$  кроме отмеченных, определены в  $CHCl_3$ . А. К.

71789. Опыты по синтезу стероидов. Сообщение X. Синтез гидрированных-1 с применением метилового эфира  $\gamma$ -бромкотоновой кислоты и омыление метилового эфира 4,5-диметил-2-бромметил- $\Delta^4$ -тетрагидробензойной кислоты. Бухта, Шейерер (Versuche zur Synthese von Steroiden. X. Mitteilung: Der Aufbau von Hydroindanon-(I) unter Verwendung von  $\gamma$ -Brom-crotonsäure-methylester und über die Verseifung des 4,5-Dimethyl-2-brommethyl- $\Delta^4$ -tetrahydrobenzoesäure-methylesters. Bucht a Emil, Scheuerer Günter, Chem. Ber., 1956, 89, № 4, 1002—1011 (нем.).

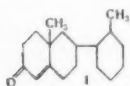
Диеновая конденсация метилового эфира  $\gamma$ -бромкотоновой к-ты (**I**) с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 (**II**) приводит к метисловому эфиру 4,5-диметил-2-бромметил- $\Delta^4$ -тетрагидробензойной к-ты (**III**). Р-цией **III** с Na-солью диметилового эфира маленовой к-ты (**IV**) синтезируют диметилловый эфир 2-карбоксы-4,5-диметил- $\Delta^4$ -циклогексилметил-маленовой к-ты (**V**), который после омыления, декарбосилирования и циклизации по Дикману дает 5,6-диметил-4,7,8,9-тетрагидроинданон-1 (**VI**) (смесь *цис*- и *транс*-форм). Структура **VI** подтверждена дегидрированием в известный 5,6-диметилинданон-1 (**VII**). Диеновой конденсацией **II** с метиловым эфиром  $\gamma$ -бромтиглиновой к-ты (**VIII**) получают 1-метиловый гомолог **III** (**IX**), который в отличие от **III** не вступает в р-цию с **IV**. Омыление **III** р-ром  $KOH$  в  $CH_3OH$  приводит к смеси, состоящей из лактона (**X**) *цис*-4,5-диметил-2-оксиметил-

$\Delta^4$ -тетрагидробензойной к-ты (**XI**), *транс*-изомера **XI** (**XII**) и 4,5-диметил-2-метилден- $\Delta^4$ -тетрагидробензойной к-ты (**XIII**). Строение **XIII** установлено озонированием и изучением УФ- и ИК-спектров. Восстановлением **X**  $LiAlH_4$  готовят *цис*-4,5-диметил-1,2-бис-оксиметил-циклогексен-4 (**XIV**), который получается также при восстановлении  $LiAlH_4$  известного ангидрида **XI** (Farmer E. H., Warren F. L., J. Chem. Soc., 1929, 902). Дегидратацией **XIV**  $KHSO_4$  синтезируют 4,5-диметил- $\Delta^4$ -тетрагидрофталан (**XV**). Восстановление **XII**  $LiAlH_4$  приводит к *транс*-изомеру **XIV** (**XVI**). Р-р 18 г **I**, 9 г **II** и 0,1 г пирогаллола в 13 мл абс.  $C_6H_6$  нагревают 20 час. при 100°, выделяют **III**, выход 20,6%, т. кип. 157—161°/24 мм. Кипячением (20 час.) 26 г **III** и **IV** (из 20 г  $CH_2(COOCH_3)_2$ ) в 25 мл абс. толуола синтезируют **V**, выход 47%, т. кип. 149—152°/0,2 мм. Омылением 18 г **V** р-ром  $KOH$  в  $CH_3OH$  получают соответствующую трикарбонсую к-ту (**XVII**), выход 15 г, т. пл. 172—173° (разл.; из эф.-птр. эф.). Декарбосилированием (1,5 часа, 200°) переводят **XVII** (18 г) в  $\beta$ -4,5-диметил-2-карбоксы- $\Delta^4$ -циклогексил-пропионсую к-ту (**XVIII**), выход 14 г, т. пл. 143—145° (из воды); диэтиловый эфир **XVIII** (**XIX**), выход 80%, т. кип. 129—132°/0,2 мм. 11,5 г **XVIII** кипятят с 35 г  $(CH_3CO)_2O$ , а затем нагревают (270°) в токе  $N_2$  и перегонкой выделяют **VI**, выход 63%, т. кип. 125—127°/16 мм. Дегидрирование **VI** с помощью псирокообразной серы приводит к **VII**, выход 51%, т. сублимации 110—120°/0,2 мм, т. пл. 90—91° (из птр. эф.), или из 50%-ного сп.; 2,4-динитрофенилгидразон **VII**, т. пл. 274—276° (разл.; из пиридина). Циклизацией по Дикману ( $Na$ ,  $C_6H_6$ , 100—110°) **XIX** переводят в 2-карбоксыпроизводное **VI** (**XX**), выход 43%, т. кип. 131—134°/0,5 мм; *Си*-соль **XX**, выход 73%, т. разл. 202—203,5° (высаживают из  $CHCl_3$  птр. эф.). 9,5 г **XX** кипятят (4 часа) с 50 мл 20%-ного р-ра  $HClO_4$ . Получают **VI**, выход 66%. **VI** дает два семикарбазона: с т. пл. 237—239° (разл.; из водн. пиридина, 1:1), выход 53,5%, и с т. пл. 227—229° (разл.; из водн. пиридина, 1:1), выход 12%. Р-цией 13 г **II** с 19 г **VIII** в абс. толуоле (135—140°, 20 час.) синтезируют **IX**, выход 24%, т. кип. 142—145°/13 мм. 26 г **III** омыляют р-ром  $KOH$  в  $CH_3OH$  и продукт р-ции обрабатывают циклогексаном. Выпадают кристаллы, которые промывают горячей водой. В остатке **XIII**. Из водн. р-ра выпадает **XII**, выход 1,3—2,1%, т. пл. 142—143° (из воды). При упаривании циклогексанового маточного р-ра выпадает еще немного **XIII**, общий выход 23—27,2%, т. пл. 113,5—114° (из 50%-ной  $CH_3COOH$ ). Из оставшегося масла выделяют **X**, выход 18%, т. кип. 154,5—156°/15 мм. Восстановлением **X**  $LiAlH_4$  в эфире получают **XIV**, выход 83%, т. пл. 73—74° (из эф.). т. кип. 140°/0,6 мм; *бис*-3,5-динитробензоат, т. пл. 174,5—175,5° (из ацетона). Аналогично **XII** дает **XVI**, выход 70%, т. пл. 104,5—105° (из эф.-птр. эф.). Дегидратацией **XIV** над  $KHSO_4$  (120—160°/23 мм) приставляют **XV**, выход 57%, т. кип. 102—103°/20 мм. Озонирование **XIII** в ас.  $CHCl_3$  при  $-35^\circ$  приводит к 4-метилден-5-карбоксоинданон-2,7; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 191—192° (из 75%-ного водн. пиридина). Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 68451. Г. С.

71790. Опыты по синтезу стероидов. Сообщение XI. 6-[2'-метилциклогексил-(1')]-10-метил- $\Delta^{1(9)}$ -окталон-2. Бухта, Вольфрум (Versuche zur Synthese von Steroiden. XI. Mitteilung. 6-[2'-Methyl-cyclohexyl-(1')]-10-methyl- $\Delta^{1(9)}$ -octalon-(2). Bucht a Emil, Wolf rum Gerhard, Liebigs Ann. Chem., 1956, 598, № 1, 25—32 (нем.).

Для испытания на андрогенную активность синтезируют 6-(2'-метилциклогексил-1')-10-метил- $\Delta^{1(9)}$ -окталон-2 (**I**). Исходя из 2-метилциклогексана-1 и *о*-крезола (**II**) получают (Niederl J. B., Niederl V., J. Amer. Chem. Soc.,

1939, 61, 1785) 2-метил-1-(3'-метил-4'-оксибензил)-циклогексен-1 (III). В тех же условиях из 2-метилциклопентанона-1 и II вместо ожидаемого 2-метил-1-(3'-метил-4'-оксибензил)-циклопентан-1 образуется 2-метил-(3'-метил-4'-оксибензил)-циклопентан (IV), выход 15%, т. кип. 157—158°/12 мм, фенилуретан IV, т. пл. 139—140° (из циклогексана). 40 г III гидрируют (10 час.)



в 150 мл тщательно очищ. 90%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$  в присутствии 20 г скелетного Ni при 130—140 ат и 150—160° и получают 4(2'-метилциклогексил-1')-2-метилциклогексанол-1 (V), выход 91,3%, т. кип. 168—170°/13 мм. При гидрировании IV получают 4-(2'-метилциклогексил-1')-2-метилциклогексанол-1, выход 48,5%, т. кип. 148—151°/11 мм. К 42 г III в 400 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  за 2 часа прибавляют при т-ре не выше 10—12° 30 г  $\text{CrO}_3$  в 100 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 40 мл воды, выдерживают 1 час при 12°, добавляют 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и через 1 час отгоняют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в вакууме при ~20°; остаток обрабатывают 800 мл разб.  $\text{HCl}$  и извлекают эфиром, получают 4-(2'-метилциклогексил-1')-2-метилциклогексанон-1 (VI), выход 36—41%, т. кип. 158—161°/13 мм; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 204—205° (из пиридина- $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и 2-метилциклогексанон-1 (VII), выход 10—15%, т. кип. 51—54°/12 мм; ДНФГ VII, т. пл. 139—140° (из этилацетата). 40 г VI прибавляют к 4,8 г Na в 400 мл абс. *изо*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , охлаждают до т-ры от —5 до —8°, прибавляют за 0,5—0,75 часа 30 г свежеперегнанного 4-хлорбутанона-2, после 3 часа выдержки при т-ре от —3 до —5° отгоняют *изо*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  в вакууме при ~20° и из остатка извлечением эфиром и разгонкой получают 15 г VI, т. кип. 120—130°/0,1 мм, и 24 г фракции с т. кип. 140—200°/0,1 мм, из которой растиранием с петр. эфиром выделяют 8 г 6-(2'-метилциклогексил-1')-10-метил-9-оксидекалон-2 (VIII), т. пл. 147,5—148,5° (из циклогексана,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 4,5 г VIII кипятят 2 часа в 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  с 500 мг *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  и получают I, выход 95,2%, т. кип. 143—144°/0,005 мм, 152—154°/0,01 мм; приведен УФ-спектр. Нагревание VIII в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутствии конц.  $\text{HCl}$  также приводит к I; ДНФГ, т. пл. 163—164° (из этилацетата), побочно образуется изомерный ДНФГ с т. пл. 196—198° (из этилацетата). Получение I через 4-(2'-метилциклогексил-1')-2-метилциклогексанон-1(1)-2-β-пропионидо-к-ту (IX) не целесообразно из-за низкого выхода IX. К 5 г гранулированного Na в 50 мл абс. эфира прибавляют по каплям 41,6 г VI в 50 мл абс. эфира, затем в течение 1 часа добавляют при охлаждении 43 г этилформата; через 12 часа разлагают 100 мл ледяной воды, промывают эфиром и подкислением разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделяют 4-(2'-метилциклогексил-1')-2-метил-6-оксиметилциклогексанон-1 (X), выход 76,8%, т. кип. 135—138°/0,1 мм. 36 г X и 24,3 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCN}$  в 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  выдерживают 2 часа при ~20°, 1,5 часа при 100° и 2 часа при ~20°; из реакционной массы выделяют 4-(2'-метилциклогексил-1')-2-метил-6-(метиланилинометил)-циклогексанон-1 (XI), выход 30,3%, т. пл. 114,5—115,5° (из петр. эф.-циклогексана). 14 г XI в 50 мл абс. эфира и 50 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют по каплям в токе  $\text{N}_2$  к 2,7 г  $\text{NaNH}_2$  в 50 мл абс. эфира, кипятят 4 часа, добавляют при охлаждении 13 г  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  в 50 мл абс. эфира, кипятят еще 4 часа и разбавляют 100 мл ледяной воды; полученный после упаривания эфирного слоя остаток кипятят 7 час. в атмосфере  $\text{N}_2$  с 20%-ным  $\text{KOH}$ , промывают эфиром, подкисляют разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и получают 9 г масла, из которого при растирании с петр. эфиром выделена IX, выход 29%, т. пл. 176—177,5° (из ацетона). При обработке IX 2,4-динитрофенилгидразином в спирте в присутствии к-ты образуется ДНФГ этилового эфира IX, т. пл. 131—132° (из сп.). В. К.

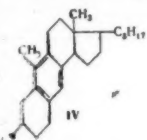
71791. Холестерин и родственные соединения. II. Бромирование 7-кетохолестанола и 7-кетохолестенола. Цуда, Хааяцу (Cholesterol and related compounds. Bromination of 7-ketocholestanol and 7-ketocholestenol.

Tsuda Kyosuke, Hayatsu Ryoichi, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 3, 665—667 (англ.). Бромирование ацетата холестанола-3β-она-7 (I) N-бромсукцинимидом (NBS) по действию ИК-лучей приводит к ацетату 6,8-дибромохолестанола-3β-она-7 (II), который при дегидробромировании сбрасует три продукта: описанный ранее (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 23827) ацетат  $\Delta^{5,8(9)}$ -холестадиенола-3β-она-7 (III),  $\Delta^{3,5,8(9)}$ -холестатриенон-7 (IV) и соединение неизвестного строения (V). IV, по-видимому, образуется при хроматографировании из III. Гидрированием III получены, очевидно, ацетат  $\Delta^{8(9)}$ -холестенола-3β-она-7 (VI) и ацетат  $\Delta^{14(14)}$ -холестенола-3β-она-7 (VII). Аналогичным бромированием ацетата  $\Delta^4$ -холестенола-3β-она-7 (VIII) был получен ацетат  $\Delta^4$ -8-бромохолестенола-3β-она-7 (IX), который превращается при хроматографировании в  $\Delta^{3,5,8}$ -бромохолестадиенон-7 (X). Дегидробромирование IX приводит к III и IV. Дегидробромирование X превращает его в IV, полученный также при бромировании и дегидробромировании  $\Delta^{3,5}$ -холестадиенона-7 (XI). Бромированием 5 г I с NBS (2 моля) в  $\text{CCl}_4$  с  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$  при облучении ИК-светом (35—40 мин., кипячение) получают 2,1 г II, т. пл. 80° (разл.; из ацетона). 3 г II кипятят в пиридине (6 час.), после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяют 210 мг IV, т. пл. 119—120° (из. сп.),  $[\alpha]_D^{25} -260,8^\circ$  (с 1,07), 40 мг V, т. пл. 108—109° (из. сп.); и 180 мг III, т. пл. 152—153° (из. сп.),  $[\alpha]_D^{25} D -67,3^\circ$  (с 0,951). 3 г III при омылении спирт. р-ром  $\text{KOH}$  (20°, 15 час.) и последующей обработке  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  и пиридином (20°, 40 час.) дают 1,9 г 3-тозилата  $\Delta^{5,8(9)}$ -холестадиенола-3β-она-7, т. пл. 108—109° (из ацетона), из которого (1 г) при кипячении с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (14 час.) и хроматографировании получают 120 мг IV. Р-р 500 мг III в этилацетате гидрируют на скелетном Ni; после хроматографирования и кристаллизации из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  выделяют 25 мг VI, т. пл. 154,5—155,5°, 165 мг VII, т. пл. 143—144°, и 70 мг III. Бромирование 3 г I N-бромсукцинимидом (1 моль) в  $\text{CCl}_4$  с  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$  (кипячение 100 мин.) и последующее хроматографирование дали ацетат 6-бромохолестанола-3β-она-7, т. пл. 175°. Путем бромирования 6 г VIII с 1 молею NBS в  $\text{CCl}_4$  с  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$  и облучении ИК-светом (10 мин.) было получено 2,2 г IX, т. пл. 152° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} D -130^\circ$  (с 1,01). Хроматографирование 1,7 г IX на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  привело к 240 мг X, т. пл. 115—116° (петр. эф.-бэл.),  $[\alpha]_D^{25} D -180^\circ$  (с 1,2). 1 г X дегидробромировали в пиридине (100°, 7 час.), получают 130 мг IV, т. пл. 119—120° (из. сп.). Гидрирование 300 мг X на  $\text{PtO}_2$  дает  $\Delta^5$ -холестенол-7, т. пл. 125—126° (из. сп.). Кипячение в пиридине (7 час.) и хроматографирование превратили 1 г IX в 80 мг IV, т. пл. 119—120° (из. сп.), и 90 мг III, т. пл. 152—153°. Когда 4 г XI бромировались NBS (2 г) аналогично I (50 мин.) и 2 г неочищ. бромида кипятились с пиридином (6 час.), то после хроматографирования были получены 250 мг в-ва  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$  с т. пл. 150—151° (из. сп.) и 600 мг IV, т. пл. 119—120° (из. сп.). Все  $[\alpha]_D$  определены в  $\text{CHCl}_3$ . Приводятся данные УФ-спектров полученных соединений. А. К.

71792. Холестерин и родственные соединения. III. Превращение фенантреновой системы  $\Delta^{5,7}$ ,  $\Delta^{6,8(9)}$  и  $\Delta^{5,8(9)}$ -холестадиенола в антраценовую. Цуда, Хааяцу (Cholesterol and related compounds. III. Conversion of phenanthrene to anthracene ring system in  $\Delta^{5,7}$ ,  $\Delta^{6,8(9)}$ -and  $\Delta^{5,8(9)}$ -cholestanediol. Tsuda Kyosuke, Hayatsu Ryoichi, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 11, 3089—3090 (англ.).

Облучение стерина, содержащих диеновую группировку в кольце В, УФ-светом в присутствии *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  и  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$  без доступа воздуха

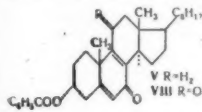
вызывает превращение фенантренового скелета в антраценовый. Так,  $\Delta^{5,7}$ -холестадиен-3 $\beta$ -ол (I),  $\Delta^{6,9(9)}$ -холестадиен-3 $\beta$ -ол (II) и  $\Delta^{5,9(9)}$ -холестадиен-3 $\beta$ -ол (III) при этом образуют один и тот же продукт (IV), имеющий скелет циклопентаноантрацена. Аналогичный результат получен при облучении III солнечным светом в присутствии  $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  и  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . Р-р 5 г смеси I, II и III в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , содержащий  $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  и  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ , облучают ртутной или обычной лампой (350  $\text{m}\mu$ ) в течение 24 час. (атмосфера  $\text{N}_2$ , 35–40°). Осадок отделяют, а фильтрат хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Смесь петр. эфир- $\text{C}_6\text{H}_6$  (1:1) вымывают IV, т. пл. 153–154°,  $\lambda_{\text{макс}}$



272, 278, 270  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon$  1200, 820, 1060),  $\alpha_D^{18} - 10,3^\circ$  ( $c$  1,16;  $\text{CHCl}_3$ ); м-динитробензоат IV, т. пл. 179–180° (разл.). Облучение 2 г III с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в присутствии  $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  солнечным светом (100°, 27 час.) приводит к ацетату IV, т. пл. 152–153° (из ацетона),  $\lambda_{\text{макс}}$  269  $\text{m}\mu$ . При дегидрогенизации 7 г IV с помощью Se (290–300°, 2 часа; 330–340°, 32 часа) и хроматографировании на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделен углеводород, являющийся, по-видимому, 3-метил-1,2-циклопентано-10-метилантраценом,  $\lambda_{\text{макс}}$  262, 303, 328, 341, 372, 388  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon$  123, 600, 790, 3170, 4150, 4000, 2980, 710); пикрат, т. пл. 133,5–134°. 4,5 г IV при окислении  $\text{HNO}_3$  (100°, 30 час.) и обработке продукта  $\text{CH}_2\text{N}_2$  дают 85 мг тетраметилового эфира метилпиромеллитовой к-ты, т. пл. 122–123° (из сп.). УФ-спектры сняты в эфире.

А. К. 71793. Холестерин и родственные соединения. IV. Синтез холестерина-3 $\beta$ -она-11. Цуда, Хаяцу (Cholesterol and related compounds. IV. Synthesis of 11-ketocholestan-3 $\beta$ -ol. Tsuda Kyosuke, Hayatsu Ryoichi, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6582–6584 (англ.)).

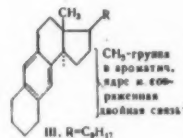
Осуществлен синтез холестерина-3 $\beta$ -она-11 (I) из бензоата  $\Delta^5$ -холестенол-3 $\beta$ -она-7 (II). Бромированием II N-бромсукцинимидом (III) получены два изомерных бензоата  $\Delta^5$ -8-бромхолестенол-3 $\beta$ -она-7 (IVa и б), которые при дегидробромировании с пиридином дают бензоат  $\Delta^{5,9(9)}$ -холестадиен-3 $\beta$ -она-7 (V); одновременно образуется некоторое кол-во  $\Delta^{3,5,8(9)}$ -холестатриена-7 (VI) и  $\Delta^{3,5,8}$ -бромхолестадиена (VII). При дегидробромировании IV (а или б) с  $\text{CH}_3\text{COOK}$  образуется главным образом VII. Далее, V окислен  $\text{CrO}_3$  до бензоата  $\Delta^{5,9(9)}$ -холестадиен-3 $\beta$ -она-7,11 (VIII), последний восстановлен Zn в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до бензоата  $\Delta^5$ -холестенол-3 $\beta$ -диона-7,11 (IX); гидрирование IX дало холестеранол-3 $\beta$ -дион-7,11 (X), восстановлением которого по Кижнеру получен I. К р-ру 6,5 г II в 40 мл  $\text{CCl}_4$  добавляют 3,2 г III и 20 мг перекиси бензоила, смесь кипятят путем нагревания ИК-лампой в течение 40 мин. Фракционной кристаллизацией из ацетона получают 2 г IVa, т. пл. 189–201°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 84,0 \pm 3^\circ$  ( $c$  1,19), и 750 мг IVб, т. пл. 175–176° (разл.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 52,8 \pm 3^\circ$ . Р-р 5 г IVa (или IVб) в 30 мл пиридина кипятят 10 час., обрабатывают обычным образом и продукт р-ции хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , из первых фракций — петр. эфир- $\text{C}_6\text{H}_6$  (1:1) получают 180 мг VI, т. пл. 119–120° (из сп.), затем 220 мг VII, т. пл. 117–118°, и 1,05 г V, т. пл. 163–164° (из ацетона),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 30,6 \pm 3^\circ$ . Кипячением V с 5%-ным спирт. КОН с последующим ацелированием получают ацетат V (Va), т. пл. 153,5–155° (из сп.). Смесь 500 мг IVa, 1 г  $\text{CH}_3\text{COOK}$  и 50 мл спирта кипятят 10 час., получают



320 мг VII. К р-ру 4 г V в 25 мл  $\text{CHCl}_3$  и 240 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют 3 г  $\text{CrO}_3$  при 60–65° в течение 2 час., размешивают еще 3 часа и продукт р-ции хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из первых фракций — петр. эф.- $\text{C}_6\text{H}_6$  (от 1:1 до 1:4) выделяют в-ва неустойчивого строения с т. пл. 122–124° (из ацетона),  $\lambda_{\text{макс}}$  (в сп.) 258  $\text{m}\mu$  и с т. пл. 195–197° (390  $\text{m}\mu$  и 450  $\text{m}\mu$ ) и 320 мг V; из фракций  $\text{C}_6\text{H}_6$ -эфир (1:2) получают 870 мг VIII, т. пл. 143–146° (из сп.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 92 + 2^\circ$ . К кипящему р-ру 500 мг VIII, в 80 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют 5 г Zn-пыли в течение 2 час., размешивают еще 1,5 часа, выливают в 10%-ный  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Из эфирных экстрактов после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают 340 мг IX, т. пл. 232–235° (из ацетона-сп.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 32,5 \pm 3^\circ$ . Гидрируют 200 мг IX над  $\text{PtO}_2$  в этилацетате, получают 120 мг X, т. пл. 198–201,5° (из ацетона). Смесь 100 мг X, 300 мг KOH, 0,3 мл гидразингидрата и 15 мл триэтилглицоля нагревают 5 час. при 180–190°, после обычной обработки и фильтрования через  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают 20 мг I, т. пл. 148,5–151,5°  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 46,5^\circ$  ( $c$  1,20; диоксан). Приведены данные УФ- и ИК-спектров для IVa, IVб, V, Va и VI–IX.

Э. М. 71794. Антрастероидная перегруппировка. III. Путь превращения дегидроэргостерина в антраэргостепантен. Нес (The anthrasteroid rearrangement. III. The pathway in the conversion of dehydroergosterol to anthraergostepanene. Nes William R., J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 193–198 (англ.)).

При обработке дегидроэргостерина (I) HCl (газом) в  $\text{CHCl}_3$  образуется  $\Delta^{5,7,9(11),14,22}$ -эргостепантен (II), который удается выделить, если р-цию прервать после превращения 30% I. При дальнейшей обработке HCl II дает антраэргостепантен (III), откуда следует, что II является промежуточным продуктом при превращении I в III. При селективном гидрировании со скелетным Ni II превращается в  $\Delta^{7,9(11),22}$ -эргостатриен (IV). При изучении кинетики р-ции I и его эфиров с HCl получены следующие результаты (указаны соединения, порядок р-ции по отношению к HCl и K): I, 1,8, 1,3; бензоат I, 1,7, 0,14; ацетат I, 1,7, 0,13; дихлорацетат I, 1,7, 0,074; 3,5-динитробензоат I, 1,6, 0,050. Эти данные указывают на влияние RO-группы на скорость превращения I и подтверждают, что II является промежуточным продуктом антрастероидной перегруппировки I.



3,5-цикло- $\Delta^{5,9(14),9(11),22}$ -эргостатетраен (V) превращается при обработке HCl в 3-хлор- $\Delta^{5,7,9(11),22}$ -эргостатетраен (VI) и, следовательно, перегруппировка I в III не проходит через V в качестве промежуточного соединения. В синтезируют действием на I  $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  в пиридине или гидролизом  $\text{p-толуолсульфоната}$  I в присутствии ацетатного буфера. В последнем случае наряду с V ( $\lambda_{\text{макс}}$  244, 295  $\text{m}\mu$ ) образуется изомерный углеводород (VII) ( $\lambda_{\text{макс}}$  252, 264, 275  $\text{m}\mu$ ). Спектр VII идентичен спектру в-ва (VIIa), выделенного ранее Рисом и Шоппи (РЖХим, 1955, 46001) и принятого ими за V, однако т-ры плавления VII и VIIa не совпадают. Взаимодействие I с хлорангидридами к-т в пиридине (20°, 12 час. или 100°, 1 час) синтезируют следующие эфиры I: дихлорацетат, т. пл. 121,5–122,5° (из ацетона- $\text{CH}_3\text{OH}$ ); бензоат, т. пл. 149,5–150,5° (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ -сп.); 3,5-динитробензоат (VIII), т. пл. 195–196° (из этилацетата или ацетона); 3,5-динитробензоат-1/2  $\text{C}_6\text{H}_6$ , т. пл. 193–194° (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ - $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При 170° окраска VIII переходит из красной в желтую без изменения кристаллич. формы. К р-ру 9,9 г I в 470 мл  $\text{CHCl}_3$  добавляют при 19,8° 10 мл

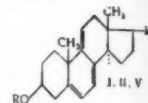


0,263 M p-ра HCl в  $\text{CHCl}_3$ , доводят общий объем смеси до 500 мл и выдерживают ее при 19,8°, следя за ходом р-ции по изменению интенсивности максимума при 340 мμ. Через 83 мин. (уменьшение интенсивности  $\lambda_{\text{макс}}$  на 66%) p-р промывают водн.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и водой и выпаривают досуха. Остаток хроматографируют (в петр. эф.) на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Смесью  $\text{C}_6\text{H}_6$ -петр. эфир (5:1000) вымывают II, выход 1,01 г, т. пл. 94–95°,  $[\alpha]_D^{20} +164^\circ$ , а вымыванием  $\text{CHCl}_3$ -спиртом (1:1) выделяют непрореагировавший I. 43,3 мг II гидрируют исчерпывающе с  $\text{PtO}_2$  в смеси этилацетата с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:1) до  $\Delta^{8(14)}$ -эргостена, выход 21 мг, т. пл. 78–79° (из ацетона-сп.),  $[\alpha]_D^{20} +12^\circ$ . 92,4 мг II гидрируют со скелетным Ni в  $\text{C}_6\text{H}_6$  до поглощения 2,18 мол.  $\text{H}_2$ . После обработки выделяют IV, выход 64% (неочищ.), т. пл. 141–142° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{20} +37^\circ$ . Судя по ИК-спектру неочищ. продукта наряду с IV образуется также ~6%  $\Delta^{5,7}$ -изомера IV. Смесь 0,05 M p-ра II и 0,06 M p-ра HCl в  $\text{CHCl}_3$  выдерживают 30 мин. при 19,8°, смесь упаривают и кристаллизацией остатка из ацетона выделяют III, выход 86% (неочищ.), т. пл. 105–106°. 18,5 г I и 30 г  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  в 150 мл пиридина выдерживают 30 час. при 27° в темноте, добавляют 2 мл воды, выдерживают еще 20 час. при 27°, упаривают в вакууме, экстрагируют петр. эфиром и отфильтровывают  $p$ -толуолсульфонат I, т. пл. 103–113° (из ацетона или изоктана). Фильтрат хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и петр. эфиром вымывают V, выход 2,2 г (неочищ.), т. пл. 98–100° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{20} +65^\circ$ . К p-ру 194 мг V в 90 мл  $\text{CHCl}_3$  добавляют 2 мл 0,284 M p-ра HCl в  $\text{CHCl}_3$  и затем чистый  $\text{CHCl}_3$  до объема 100 мл. Смесь выдерживают 71 мин. при 19,8°, упаривают досуха и перекристаллизацией остатка из ацетата выделяют VI, выход 78 мг, т. пл. 119–121°,  $[\alpha]_D^{20} +181^\circ$ . Смесь 10 г  $p$ -толуолсульфоната I, 20 г  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , 600 мл ацетона и 300 мл воды кипятят 5,5 часа, добавляют  $\text{C}_6\text{H}_6$ , бензольный слой упаривают и остаток хроматографируют (в петр. эф.) на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Петр. эфиром вымывают V, а вымыванием ацетоном выделяют VII, выход 91 мг, т. пл. 101–102° (из ацетона). V в условиях гидролиза  $p$ -толуолсульфоната I не изменяется.  $[\alpha]_D^{20}$  определены в  $\text{CHCl}_3$  (~1%-ный p-р) при 20°. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 26297. Л. Б.

71795. Антрастероидная перегруппировка. IV. Получение некоторых новых антрастероидов и некоторые наблюдения, касающиеся дегидробромирования 7-бром- $\Delta^5$ -стероидов. Нес, Костич, Мозеттиг (The anthrasteroid rearrangement. IV. The preparation of several new anthrasteroids and some observations on the dehydrobromination of 7-bromo- $\Delta^5$ -steroids. Nes William R., Kostic Robert B., Mosettig Erich), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 436–440 (англ.)

Описана перегруппировка ацетата  $\Delta^{5,7,9(11)}$ -холестатриена (I, R =  $\text{CH}_3\text{CO}$ , R' =  $\text{C}_6\text{H}_{17}$ ) и метилового эфира 3β-ацетокси- $\Delta^{5,7,9(11)}$ -биснорхолестатриеновой к-ты (II, R =  $\text{CH}_3\text{CO}$ , R' =  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ ) под влиянием HCl в среде  $\text{CHCl}_3$  в антрахолестатетраен (III) (см. ф-лу III пред. реф., R =  $\text{C}_6\text{H}_{17}$ ) и метиловый эфир антрабиснорхолестатетраеновой к-ты (IV) (см. ф-лу III пред. реф., R =  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ ), соответственно. В тех же условиях изокапроат  $\Delta^{5,7,9(11)}$ -андростатриен-3β-она-17 (V, R-изо- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CO}$ , R' = O) дает антраандростатетраен (?) (VI) (см. ф-лу III пред. реф., R = O) и хлорантраандростатриенон (VIII). Изучено влияние т-ры на соотношение  $\Delta^{5,7}$ -диенов (VII) и их  $\Delta^{4,6}$ -изомеров (IX), образующихся из  $\Delta^5$ -стероидов при бромировании N-бромсукцинимидом и последующем дегидробромировании. При проведении дегидробромирования при 110–140° в сим-коллиндине VIII преобладают.

При более низких т-рах (до 37°) выход VIII падает, в то время как кол-во IX не меняется. Для получения VIII с хорошим выходом необходимо проводить р-цию при т-рах не ниже 100°. При т-рах  $>160^\circ$  выход VIII составляет 50–65%, но IX превращается в  $\Delta^{2,4,6}$ -холестатриен (?) (X). Замена сим-коллиндина на диметиланилин также способствует образованию X. Выход VIII несколько увеличивается при замене ацетатов  $\Delta^5$ -стероидов на их изокапроаты. Действием изо- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COCl}$  на холестерин в пиридине синтезируют изокапроат холестерина (XI), т. пл. 98–99°. Р-р 9,85 г XI и 4,6 г N-бромсукцинимид в 116 мл петр. эфира (т. кип. 60–71°) освещают 15 мин. при кипячении. Продукт р-ции растворяют в ксилоле, добавляют сим-коллиндин (12 мл) и кипятят смесь 10 мин. После обработки выделяют изокапроат 7-дегидрохолестерина (XII-спирт), выход 35%, т. пл. 101–103° и 114–118° (из ацетона). К кипящему p-ру 2 г ацетата XII в 10 мл  $\text{CCl}_4$  и 33 мл абс. спирта добавляют горячий p-р 4,7 г  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$  в 4,7 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 13 мл абс. спирта, смесь кипятят 3 часа, медленно охлаждают (1 час 15 мин.), фильтруют, добавляют воду, экстрагируют  $\text{CCl}_4$  и выделяют I, выход 15%, т. пл. 88–89° (из ацетона- $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 7,7 г I в 170 мл 0,06 M p-ра HCl в  $\text{CHCl}_3$  выдерживают 1 час при 20°. Продукт р-ции хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2%-ным p-ром  $\text{C}_6\text{H}_6$  в петр. эфире вымывают III, выход 1,28 г, т. пл. 116–117° (из ацетона- $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} -34^\circ$ . I с III гидрируют с  $\text{PtO}_2$  в смеси этилацетата и лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2:1) до антрахолестатриена, выход 0,57 г, т. пл. 71–73° (очищен хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $[\alpha]_D^{20} +30^\circ$ . Смесь 1,4 г III и 0,7 г Pd/C нагревают 3,5 часа при 300°. Продукт р-ции хроматографируют (в петр. эф.) на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и вымывают 5%-ным p-ром  $\text{C}_6\text{H}_6$  в петр. эфире. После вторичного хроматографирования получают некристаллизующееся масло, выход 0,31 г,  $\lambda_{\text{макс}}$  (в изоктане) 227, 234, 262, 338, 354, 372, 391 мμ (ε 16 550, 17 550, 165 000, 2750, 5000, 7420, 7520). В условиях синтеза III из 7 г метилового эфира 3β-ацетокси- $\Delta^{5,7}$ -биснорхолестатриеновой к-ты получают II, выход 12%, т. пл. 124–125° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} +230^\circ$ . К p-ру 0,7 г II в 14 мл  $\text{CHCl}_3$  добавляют 0,4 M p-р HCl в  $\text{CHCl}_3$ , выдерживают смесь 1 час при 20° и продукт р-ции хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Смесью петр. эфир- $\text{C}_6\text{H}_6$  (3:2) вымывают IV, выход 0,14 г, т. пл. 154–155° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} -45^\circ$ . 100 мг IV гидрируют с  $\text{PtO}_2$  в смеси этилацетата и лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (3:1) до метилового эфира антрабиснорхолестатриеновой к-ты, выход 30 мг, т. пл. 110–111° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} +29^\circ$ . Нагреванием дегидроэпиандростерона (XIII) с  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COCl}$  в пиридине (100°, 1 час) синтезируют изокапроат XIII, т. пл. 108–109°. В условиях синтеза изокапроата XII 25 г изокапроата XIII превращают в изокапроат  $\Delta^{5,7}$ -андростатриен-3β-она-17 (XIV), выход 41%, т. пл. 75–77° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 7 г XIV дают в условиях синтеза I 1,22 г V, т. пл. 134–135° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). I с V восстанавливают с помощью  $\text{LiAlH}_4$  в эфире (20°, 50 мин.) до  $\Delta^{5,7,9(11)}$ -андростатриендиола-3β, 17β, выход 0,57 г, т. пл. 187–190° (мгнует при 125–130°) (из ацетона- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К 100 мл 0,144 M p-ра HCl в  $\text{CHCl}_3$  добавляют при 20° 1,92 г V, выдерживают смесь 1,5 часа при 20° и продукт р-ции хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Смесью  $\text{C}_6\text{H}_6$ -петр. эфир (3:2) вымывают VI, выход 20 мг, т. пл. 106–107° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), а смесью  $\text{C}_6\text{H}_6$ -петр. эфир (1:1) масло, из которого вторичным хроматографированием выделяют VII, выход 6 мг, т. пл. 129–130° (из ацетона- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При дегидробромировании 7-бромхолестерина сим-коллиндином в различных условиях получены следующие



результаты (указаны т-ра в °C, р-ритель, время в час., выход  $\Delta^4$ -диена,  $\Delta^5$ -диена,  $\Delta^2,4,6$ -триена и неопределенных в %): 37, толуол, 99, 60, 6,3, —, 66; 55, толуол, 42, 48, 10, —, 58; 55, толуол, 19, 53, 8,3, —, 61; 68, гексан, 24, 60, 9,2, —, 69; 80,  $C_6H_6$ , 5, 65, 17, —, 72; 91, толуол, 3, 62, 19, —, 81; 109, толуол, 2, 38, 51, —, 89; 140, ксилол, 1, 41, 55, —, 96; 167, декалин, 0,5, 46,44, 13, 103; 174, декалин, 0,5, 14, 45, 28, 87. 75 г ацетата холестерина обрабатывают N-бромсукцинимидом и сим-коллиндином, как указано выше; после обработки получают 12 г ацетата XII (неочищ.) и маточный р-р, который упаривают и хроматографируют на  $Al_2O_3$ . Смесью  $C_6H_6$ -петр. эфир вымывают X, выход 3,7 г, т. пл. 72—74° (из ацетона- $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D^{25} +3,4^\circ$ .  $[\alpha]_D$  определены в 1%-ном р-ре  $CHCl_3$  при 20°. Л. Б.

**71796. Новый метод определения положения двойной связи в стероидах.** Кастелс, Микинс (A new method for locating double bonds in steroids. Castells J., Meakins G. D.), Chemistry and Industry, 1956, № 14, 248 (англ.)

Предложен новый метод определения положения двойной связи в стероидном ядре ненасыщ. стероидов: бензильный эфир исследуемого стероида кипятят в эфире с  $OsO_4$ , продукт присоединения восстанавливают до диола кипячением с  $LiAlH_4$  в тетрагидрофуране, диол расщепляют тетрацетатом Рb в смеси  $CH_3COOH$  и *трет*-бутанола до соответствующего дикарбонильного соединения. Характер образовавшихся карбонильных групп определяют при помощи ИК-спектров и на основании этих спектральных данных делается заключение о положении кратной связи в исследуемом стероиде. Все операции приводятся без выделения промежуточных продуктов. Ниже перечисляются исходный стероид и  $\lambda_{max}$  в  $cm^{-1}$  конечного продукта окисления:  $\Delta^4$ -холестен, 2704, 1730,  $\gamma$ -эргостерол, 2700, 1725, 1705,  $\beta$ -эргостерол, 2704, 1728, 1705,  $\Delta^5$ -холестен-3 $\beta$ , 1705,  $\alpha$ -эргостерол, 1712, 1735. Э. М.

**71797. Стероиды. Сообщение 139. Получение 1,4-бисдегидро-3-кетостероидов.** Мейстр, Фрей, Фозер, Ветштейн (Gewinnung von 1;4-Bisdehyd-o-3-oxosteroiden. Über Steroide, 139. Mitteilung. Meystre Ch., Frey H., Voser W., Weiststein A.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 3, 734—742 (нем.)

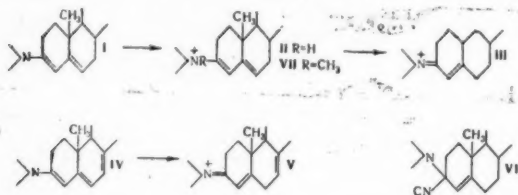
Описан метод получения 1,4-бисдегидро-3-кетостероидов из  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщ. или содержащих насыщ. кольцо  $\Delta^3$ -кетостероидов, заключающийся в окислении указанных соединений  $SeO_2$  в среде *трет*- $C_4H_9OH$  или  $C_6H_{11}OH$ , в присутствии к-ты. Максим. выходы наблюдаются для 17-оксистероидов с этерифицированной кетольной боковой цепью. В случае незамещ. кетолов и соединений с ацетильной боковой цепочкой (прогестерон) выходы 1,4-диенонов были ниже. По этому методу были окислены: тестостерон, 17-метилтестостерон (I), 17-этинилтестостерон,  $\Delta^5$ -андростен-17 $\beta$ -он-3 (дает 1-дегидротестостерон), прогестерон, ацетат 11-дезоксикортикостерона (II), 21-ацетат 17 $\alpha$ -окси-11-дезоксикортикостерона, 21-ацетат кортикостерона, 21-ацетат 17 $\alpha$ -оксикортикостерона (III), 21-триметилацетат 17 $\alpha$ -оксикортикостерона (IV), 21-ацетат 9 $\alpha$ -фтор-17 $\alpha$ -оксикортикостерона (V), ацетат 11-дегидрокортикостерона, кортизон (VI), 21-ацетат кортизона (VII), 21-триметилацетат кортизона, 21-ацетат 4,5-дигидро-5 $\alpha$ -кортизона (VIII), 21-ацетат 4,5-дигидро-5 $\beta$ -кортизона (IX), 21-ацетат 1-дегидро-4,5-дигидро-5 $\alpha$ -кортизона (X), 11-кетотигогенон-3 (XI). При обработке  $\Delta^4$ -3-кетонов  $SeO_2$  в  $CH_3COOH$  (Schwenk E., Stahl E., Arch. Biochemistry, 1947, 14, 125) или в  $C_6H_5Cl$ ,  $CH_3COOH$  и  $HCl$  (McKenzie B. F. и др., J. Biol. Chem., 1948, 173, 271) образуются лишь небольшие кол-ва 1-дегидросоединений. При действии на холестанон  $SeO_2$  в спирте образуется холестандион-2,3, а копростанон в этих условиях почти не реагирует. Смесь 3 г VII, 900 мг  $SeO_2$ , 150 мл *трет*-

$C_4H_9OH$  (XII) и 1,5 мл лед.  $CH_3COOH$  кипятят 24 часа в атмосфере  $N_2$ , добавляют еще 900 мг  $SeO_2$  и кипятят еще 24 часа. Фильтрат упаривают, остаток растворяют в этилацетате, р-р промывают р-рами  $KHCO_3$ ,  $(NH_4)_2S$ ,  $NH_4OH$ , разб.  $HCl$  и упаривают в вакууме. Остаток обрабатывают этиловым или изопропиловым эфиром и получают 21-ацетат 1,2-дегидрокортизона (XIII), выход неочищ. XIII 2,4 г, т. пл. чистого 227—232°,  $[\alpha]_D^{25} +186,5^\circ \pm 4^\circ$  (с 0,962; диоксан). Маточные р-ры хроматографируют на 20 г силикагеля и из  $CHCl_3$ -XII получают дополнительно XIII. При аналогичной обработке X образуется XIII. Смесь 3 г VIII, 1,8 г  $SeO_2$ , 150 мл XII и 1,5 мл лед.  $CH_3COOH$  кипятят 24 часа в атмосфере  $N_2$ , добавляют 1,8 г  $SeO_2$  и кипятят еще 24 часа. После обработки, как описано выше, получают 2,3 г XIII, т. пл. 212° и, после застывания, т. пл. 225—230° (разл.), после перекристаллизации т. пл. 226—232° (разл.). Смесь 3 г IX и 1,8 г  $SeO_2$ , 150 мл *трет*- $C_4H_9OH$  (XIV) и 1,5 мл лед.  $CH_3COOH$  кипятят 8 час. в атмосфере  $N_2$ , добавляют 1,8 г  $SeO_2$  и кипятят еще 10 час. После обычной обработки и фильтрования через  $Al_2O_3$  получают XIII. Смесь 1 г VI, 450 мг  $SeO_2$  и 50 мл XII кипятят 48 час. в атмосфере  $N_2$ , после обычной обработки и хроматографирования на силикагеле получают 1-дегидрокортизон, выход 360 мг, т. пл. 231—234° (разл., из *изо*- $C_6H_5OH$ -эф., затем из ацетона-эф.). Смесь 1 г III, 300 мг  $SeO_2$ , 50 мл XIV и 0,5 мл лед.  $CH_3COOH$  кипятят 9 час. в атмосфере  $N_2$ , добавляют 300 мг  $SeO_2$  и кипятят еще 9 час. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в ацетоне, кипятят с углем и получают 21-ацетат 1,2-дегидрокортизона т. пл. 237—239° (из ацетона-эф.). Смесь 5 г IV, 3,5 г  $SeO_2$ , 150 мл XII и 0,5 г  $(CH_3)_2CCOOH$  кипятят 15 час. в атмосфере  $N_2$ , добавляют 0,5 г  $SeO_2$ , кипятят еще 9 час. и после обычной обработки хроматографируют в бензольном р-ре на 150 г  $Al_2O_3$  и выделяют из  $C_6H_6$ -эфира 21-триметилацетат 1,2-дегидрокортизола, т. пл. 234—236° (из ацетона или этилацетата),  $[\alpha]_D^{25} +104^\circ \pm 4^\circ$  (с 1,03; хлф.). Смесь 280 мг V, 180 мг  $SeO_2$ , 50 мл XII и 0,5 мл лед.  $CH_3COOH$  нагревают в атмосфере  $N_2$  24 часа при 70°, добавляют 100 мг  $SeO_2$  и нагревают еще 24 часа. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в этилацетате, промывают, как указано выше, упаривают, остаток хроматографируют на бумаге в р-ре формамид- $C_6H_5NH_2$ - $CHCl_3$  (1:1), экстрагируют 50%-ным водн.  $CH_3OH$ , упаривают, экстрагируют этилацетатом, фильтруют через 300 г  $Al_2O_3$ . В остатке получают 21-ацетат 1-дегидро-9 $\alpha$ -фтор-17 $\alpha$ -оксикортикостерона (XV), т. пл. 244—246° (из ацетона-изопропилового эф.),  $[\alpha]_D^{25} +102^\circ \pm 3^\circ$  (с 0,827; в диоксане). Смесь 1 г II, 540 г  $SeO_2$ , 50 мл XIV и 0,5 г  $(CH_3)_2CCOOH$  кипятят 18 час. в атмосфере  $N_2$ , обрабатывают как обычно, полученное в-во растворяют в  $C_6H_6$ , фильтруют через 30 г  $Al_2O_3$ , фильтрат упаривают в вакууме и получают триметилацетат 1-дегидро-11-дезоксикортикостерона (XVI), т. пл. 205—206° (из ацетона-изопропилового эф.),  $[\alpha]_D^{25} +122,5^\circ \pm 3^\circ$  (с 1,056; диоксан). Смесь 3 г I, 1 г  $SeO_2$ , 60 мл XII и 0,6 мл лед.  $CH_3COOH$  нагревают в атмосфере  $N_2$  8 час. при 70°, добавляют 1 г  $SeO_2$  и нагревают еще 16 час. После обычной обработки и фильтрования через 90 г  $Al_2O_3$  получают 1-дегидро-17 $\alpha$ -метилтестостерон, т. пл. 163—164° (из ацетона-эф.). При вымывании эфиром получают моно-*Se*-производное (XVII), т. пл. 280—284°. Смесь 1 г XI, 300 мг  $SeO_2$ , 30 мл XIV и 1 мл лед.  $CH_3COOH$  кипятят 5 час. в атмосфере  $N_2$ , добавляют 200 мг  $SeO_2$  и кипятят еще 15 час. Обрабатывают обычно, хроматографируют продукт на 20 г смолы Florex, вымывая  $CCl_4$  и смесью  $CCl_4$ -ацетон; 99:1, и получают 1,4-бисдегидро-11-кетотигогенон (XVIII), т. пл. 246—253° (из  $CH_3OH$ ). Приведены дан-

ные УФ-спектров для XV, XVI, XVIII и ИК-спектров для XVI—XVIII. М. Б.

71798. «Энаминовые» производные стероидных карбонильных соединений. IV. Обсуждение строения. Джонсон, Герр, Бабкок, Фонкен, Стаффорд. Хейл («Enamine» derivatives of steroidal carbonyl compounds. IV. Structural considerations. Jonson James L., Herr Milton E., Babcock John C., Fonken Anne E., Stafford James E., Heyl Frederick W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 430—436 (англ.).

Исследовалось строение энаминов (ЭА)  $\Delta^4$ -3-кетостероидов и некоторых производных ЭА. На основании исследования УФ- и ИК-спектров р-ров ЭА в нейтр.



р-рителях этим соединениям придается строение 3-амино-3,5-диенов (I). В кислой среде 1-аммонийная соль (II) претерпевает быстрое таутомерное превращение и образует устойчивую к к-там соль иминия (III). Эта изомеризация сопровождается перемещением максимума поглощения в область  $\sim 280$  м $\mu$ , характерную для группировки  $>N^+=C<$ . Аналогично для ЭА эргостерона (IV) максимум поглощения в области 360 м $\mu$ , обусловленный сопряжением аминогруппы с  $\Delta^{3,5,6}$ -системой кратных связей, при добавлении к-ты сдвигается в область 274 м $\mu$ , за счет нарушения сопряжения в соли иминия (V). Такое же поглощение в УФ-области показывают и продукты присоединения одной или двух молекул HCl к ЭА  $\Delta^4$ -3-кетостероидов. HCN и ЭА сначала образуют, по-видимому, 3-циано-3-амино- $\Delta^4$ (или 5)-стероид (VI), в спирт. р-ре изомеризующийся в III. При взаимодействии ЭА с  $CH_3I$  образуется смесь устойчивого к щелочам подметилата (VII) и соли иминия типа III; VII показывает характерное для  $\Delta^{3,5}$ -диеновой системы поглощения в УФ-свете. Соли ЭА при действии щелочей быстро гидролизуются и образуют исходный стероид. Пиперидин или диэтиламин регенерируют основание, идентичное с исходным ЭА. Характер и величина  $\Delta[\mu]D$  при переходе от стероидов к ЭА и солям ЭА также подтверждают строение вышеуказанных соединений. Предложен новый метод получения ЭА путем взаимодействия пирролидина (VIII) со стероидом в метанольном р-ре. Пиперидин (IX) и морфолин (X) в этих условиях не реагирует, что объясняется большими, чем в предыдущем случае пространственными препятствиями, а также большей устойчивостью экзотетрациклич. двойной связи в 5-членном цикле. Различия в спектрах оснований ЭА и их солей для производных VIII и IX объясняется меньшей энергией экзотетрациклич. двойной связи для VIII-ЭА. ЭА получались согласно методам, описанным ранее (Herr M. E., Heyl F. N., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3627), кроме того, ряд ЭА получен путем добавления избытка VIII к нагретому р-ру стероида в миним. кол-ве  $CH_3OH$ , ацетона, пирридина или диметилформамида; галондгидраты получались добавлением р-ра HCl или HBr в эфире к р-ру ЭА или добавлением солей HBr, HJ или  $CH_3J$  к р-ру хлоргидрата ЭА в  $CH_3OH$ . Ниже перечисляются исходные стероиды, амин, т. пл. в  $^{\circ}C$  и  $[\alpha]_D$  ЭА:  $\Delta^4$ - $\Delta^{11}$ -андростандион-3,17, VIII, 165—135 $^{\circ}$ ; 11 $\beta$ -оксипрогестерон, VIII, 175—185, —21 $^{\circ}$ , хлоргидрат, т. пл. 210 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D$  +124 $^{\circ}$ ; эргостерон, VIII, 189, 63 $^{\circ}$ ; изоэргостерон, VIII, 146—147, —; тестостерон (XI), X, 187—195, —89 $^{\circ}$ ; XI, VIII, —, —, хлоргидрат, т. пл. 225 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D$  +132 $^{\circ}$ ; адреностерон (XII), X, 230, +26 $^{\circ}$ ; XII, VIII, —, —; 11-кетопрогестерон (XIII), X, 173—183, +43 $^{\circ}$ ; XIII, VIII, —, —, хлоргидрат, т. пл. 130 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D$  +283 $^{\circ}$ ; дихлоргидрат, т. пл. 185 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D$  +254 $^{\circ}$ ; 3-кетобиснор-4-холестанол-22, IX, 198—200, —70 $^{\circ}$ ;  $\Delta^4$ ,22-стигмастодиенон-3 (XIV), IX, 119—120, —53 $^{\circ}$ ; XIV, VIII, —, —, хлоргидрат, т. пл. 195 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D$  +75 $^{\circ}$ , гидрат, т. пл. 287 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D$  +69 $^{\circ}$ ; прогестерон, VIII, —, —, хлоргидрат, т. пл. 170 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D$  +219 $^{\circ}$ ; дихлоргидрат, т. пл. 145 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D$  +201 $^{\circ}$ ; андростендион, VIII, —, —; 11- $\beta$ -оксандростендион, VIII, —, —. К р-ру I г пирролидинилэнамина XIV (XV) в 9 мл спирта и 3,2 мл  $CH_3COOH$  добавляя 3 г KCN в 5 мл воды, осадок фильтруют и кристаллизуют из этилацетата, получают гидратионид XV, т. пл. 114—118 $^{\circ}$  (разл.),  $[\alpha]_D$  +2 $^{\circ}$ ; при его растворении в метанольном NaOH через 10 мин. получают XIV. Аналогично получен гидратионид 3-пирролидинилэнамина холестерона, т. пл. 123—128 $^{\circ}$  (из этилацетата с разл.),  $[\alpha]_D$  +27 $^{\circ}$ . К р-ру 2,5 г 3-(N-пирролидинил)- $\Delta^{3,5}$ -прегнадиенона-20 (XVI) в 10 мл  $C_6H_6$  добавляют 2,5 мл  $CH_3J$ , кристаллизуется 2,1 г подметилата XVI, т. пл. 208—214 $^{\circ}$  (из  $CH_3OH$ -этилацетата),  $[\alpha]_D$  +89 $^{\circ}$ . Аналогично получены два диастереоизомера подметилата 3-(N-пирролидинил)- $\Delta^{3,5}$ -андростандиола-17 с т. пл. 230—235 $^{\circ}$  (из  $CH_3OH$ -этилацетата),  $[\alpha]_D$  +27 $^{\circ}$ , и с т. пл. 195—198 $^{\circ}$  (из  $CH_3OH$ -этилацетата),  $[\alpha]_D$  —25 $^{\circ}$ . Р-р I г XV в 8 мл  $CH_3J$  и 10 мл  $CH_3OH$  кипятят 1,75 часа, р-ритель удаляют, при растирании остатка с этилацетатом получают 0,72 г аморфного подметилата XV, т. пл. 207—225 $^{\circ}$  (разл.),  $[\alpha]_D$  —39,6 $^{\circ}$ . Подобным образом получают подметилаты 22-(N-пиперидил)- $\Delta^4$ ,20(22)-биснорхолодиенона-3, т. пл. 194—197 $^{\circ}$  (разл.),  $[\alpha]_D$  +51 $^{\circ}$ , и подметилат пиперидилэнамина XIV, т. пл. 191—195 $^{\circ}$  (разл.),  $[\alpha]_D$  —74 $^{\circ}$ . Описан метод разделения смеси XIII и прегнолола, основанный на более легком образовании ЭА XIII. Для всех энаминов и их производных приведены данные УФ- и ИК-спектров. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 5695. Э. А.

71799. О стероидах, XVIII. Размыкание 16,17-эпоксипроизводных андростана. Файкош (O steroidech XVIII. Stépení 16,17-epoxyderivátů androstanu. Fajkoš J. a n), Chem. Listy, 1955, 49, № 8, 1218—1223 (чеш.).

Расщеплением ацетата-16 $\beta$ ,17 $\beta$ -эпоксиандростанола-3 (I) и ацетата-16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -эпоксиандростанола-3 (II) HBr в  $CHCl_3$  получены из I 3-ацетат 17 $\alpha$ -бромандростандиола-3 $\beta$ ,16 $\beta$  (III), а из II 3-ацетат 16 $\beta$ -бромандростандиол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$  (IV), который при окислении  $CrO_3$  дал известный ацетат 16 $\beta$ -бромандростанол-3 $\beta$ -он-17 (V). При расщеплении I уксусной к-той получен 3,17-ди-ацетат андростантриола-3 $\beta$ ,16 $\beta$ ,17 $\alpha$  (VI), который при ацетилировании дал триацетат (VII), а заменой 16-гидроксила бромом известный диацетат 16 $\alpha$ -бромандростандиола-3 $\beta$ ,17 $\alpha$  (VIII). Омылением VII получен андростантриол-3 $\beta$ ,16 $\beta$ ,17 $\alpha$  (IX). Строение III показано переводом в диацетат 17 $\alpha$ -бромандростандиол-3 $\beta$ ,16 $\beta$  (X), который был получен из известного 3,16-диацетата андростантриола-3 $\beta$ ,16 $\beta$ ,17 $\alpha$  (XI), окислением с  $CrO_3$  в диацетат андростандиол-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -она-17 (XII), гидрированием последнего в 3,16-диацетат андростантриола-3 $\beta$ ,16 $\beta$ ,17 $\alpha$  (XIII) и дальнейшей заменой OH на Br. Ацетилирование XIII привело к известному триацетату XIII (XIV). При восстановлении X получают известный диацетат андростандиола-3 $\beta$ ,16 $\beta$  (XV). Эти данные подтверждают наблюдение авторов о стерич. влиянии  $CH_3$ -группы при расщеплении II, но не при расщеплении I. Смесь I г 16 $\beta$ ,17 $\beta$ -эпоксиандростанола-3 (XVI), 3 мл уксусного ангидрида (XVII) и 5 мл пиридина



(VIII) оставляют на 20 час. при 20°, получают 820 мг I, т. пл. 129–130°,  $[\alpha]_D^{20} +18 \pm 1^\circ$  (с 2,88). Смесь 1 г I и р-ра 480 мг HBr-газа в 16 мл  $\text{CHCl}_3$  оставляют на 4 часа при 45°, упаривают, получают III, выход 36%, т. пл. 160–162°,  $[\alpha]_D^{20} -25 \pm 1^\circ$  (с 2,4). Также из 500 мг II получают 630 мг IV, который окисляют 250 мг  $\text{CrO}_3$  в 15 мл воды.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (20 час., 20°) в V, выход 76%, т. пл. 146–148°,  $[\alpha]_D^{20} +94,5 \pm 1^\circ$  (с 2,75). При нагревании (4 часа, 100°) в ампуле с  $\text{N}_2$  750 мг I и 12 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и разбавлении водой эфиром извлекают VI, выход 31%, т. пл. 178–179°,  $[\alpha]_D^{20} -31,5 \pm 1^\circ$  (с 1,9). Ацетилированием VI (с XVII в XVIII) получен VII, т. пл. 136–137°,  $[\alpha]_D^{20} +20,5 \pm 1^\circ$  (с 2,16). VII также получен из XI. Из 320 мг VI бромированием трифенилфосфитдибромидом (XIX) и хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с петр. эфиром- $\text{C}_6\text{H}_6$  (3:1) получен VIII, выход 40%, т. пл. 177–178°,  $[\alpha]_D^{20} +19,2 \pm 1^\circ$  (с 2,73). При кипячении 200 мг VII с р-ром 200 мг  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 2 мл воды получают IX, выход 80%, т. пл. 243–244° (из этилацетата),  $[\alpha]_D^{20} 0 \pm 1^\circ$  (с 1,8). При ацетилировании 100 мг III (XVII в XVIII) получают X, выход 77%, т. пл. 135–136°,  $[\alpha]_D^{20} -2,5 \pm 1^\circ$  (с 2,38). Смесь 250 мг XIII с 500 мг XIX в  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 10 мин., разбавляют эфиром, р-тель отгоняют, остаток хроматографируют на 10 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с петр. эфиром- $\text{C}_6\text{H}_6$  (2,5:1), получают X, выход 28%, т. пл. 135–136°,  $[\alpha]_D^{20} -3,6 \pm 1^\circ$  (с 1,16). При нагревании (3 часа, 40°) 1 г I с 1 мл 40%-ной HBr в 32 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  также получают X, выход 38%,  $[\alpha]_D^{20} -2,1 \pm 1^\circ$  (с 3,8). Окислением 1 г XI  $\text{CrO}_3$  (как VI) получен XII, выход 82%, т. пл. 156–157°,  $[\alpha]_D^{20} +60 \pm 1^\circ$  (с 2,23). Гидрированием 350 мг XII на Pt в 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают XIII, выход 62%, т. пл. 160–162°,  $[\alpha]_D^{20} 0 \pm 1^\circ$  (с 2,15). Ацетилированием XIII смесью XVII и XVIII получен XIV, т. пл. 190–191°,  $[\alpha]_D^{20} +20,5 \pm 1^\circ$  (с 2,15). При гидрировании 150 мг X в 10 мл спирта на 700 мг Pd/CaCO<sub>3</sub> получают XV, выход 45%, т. пл. 105–106°,  $[\alpha]_D^{20} -7,3 \pm 1^\circ$  (с 2,15). Смесью 80 мг X, 80 мг KOH и 8 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятят 48 час., получают XVI, выход 75%, т. пл. 147–148°,  $[\alpha]_D^{20} +32 \pm 1^\circ$  (с 2,53). При стоянии (20 час., 20°) 100 мг VI, 30 мг  $\text{CrO}_3$  и 2 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают 3,17-диацетат андростандиол-3 $\beta$ , 17 $\alpha$ -она-16, выход 60%, т. пл. 152°,  $[\alpha]_D^{20} -197 \pm 2^\circ$  (с 2,33). Все [a]<sub>D</sub> определены в  $\text{CHCl}_3$ . В-ва кристаллизованы из  $\text{CH}_3\text{OH}$ , исключения оговорены. Сообщение XVII см. РЖХим, 1956, 68462. Jaromír Kučera

71800. О стероидах и половых гормонах. Сообщение 206. Восстановление стероидов с диеновой группировкой в кольце D. Хейссер, Рот, Рор, Анликер (Über Steroide und Sexualhormone. 206. Mitteilung. Zur Reduktion von Ring-D-Dienen der Steroid-Reihe. Heusser H., Roth M., Rohr O., Anliker R.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 5, 1178–1185 (нем.)

При восстановлении с Li и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  в жидком  $\text{NH}_3$   $\Delta^{14,16}$ -прегнадиенол-3 $\beta$ -он-20 (I) дает  $\Delta^{5,14}$ -прегнадиенол-3 $\beta$ ,20 $\alpha$  (II) и соответствующий 20 $\beta$ -изомер (III). В то время как каталитич. гидрирование 14,16-диенов типа I приводит, как известно, к 14 $\beta$ ,17 $\alpha$ -соединениям с не встречающейся в природе ориентацией боковой цепи. При восстановлении I посредством Na в  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  единственным кристаллич. продуктом р-ции является II. Окисление II и III по Оппенгаузу и последующее окисление  $\text{CrO}_3$  в пиридине приводит к 14-дегидропротестерону (IV), образуемому при восстановлении в жидком  $\text{NH}_3$   $\Delta^{14,5\alpha}$ -прегнандион-3,20 (V). Последний получен также из синтезированного ранее (Plattner P. A. и др., Helv. chim. acta, 1947, 30, 385) 3-ацетата 5 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -прегнандиол-3 $\beta$ ,14 $\beta$ -она-20 (VI). Дегидратация VI под влиянием  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  сопровож-

дается эпимеризацией боковой цепи и приводит (после омыления) к  $\Delta^{14,5\alpha}$ -прегненол-3 $\beta$ -ону-20 (VII), образующему при окислении V. К р-ру 60 мг Li в 300 мл  $\text{NH}_3$  добавляют 45–50° р-р 1,063 г I в 40 мл смеси диоксана с эфиром (1:1). Через 1 час добавляют при 40° в течение 30 мин. 10 мл  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , затем дважды еще по 30 мг Li и (через 15 мин.)  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  до обесцвечивания р-ра. После обработки и хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяют 296 мг неидентифицированного в-ва с т. пл. 255°, 100 мг II, т. пл. 210–212° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} -11^\circ$  (с 0,440); диацетат, т. пл. 178–179° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} -32^\circ$  (с 1,021), [и 235 мг III, т. пл. 215–217° (из сп.-воды),  $[\alpha]_D^{20} -70^\circ$  (с 0,510); диацетат, т. пл. 178–179° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} -10,5^\circ$  (с 0,993). К кипящему р-ру 100 мг I в 20 мл  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  добавляют 300 мг Na, через 15 мин. обрабатывают и выделяют 60 мг II. 120 мг II, 6 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 3 мл ацетона, 400 мг трет-бутилата Al кипятят 22 часа. Продукт (105 мг) окисляют (20°, 12 час.) комплексом, полученным из 70 мг  $\text{CrO}_3$  и 1 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , после обработки и хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяют 60 мг IV, т. пл. 134–135° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К р-ру 100 мг III в 20 мл ацетона прибавляют при 0° 0,3 мл р-ра Килиани (р-р 266 г  $\text{CrO}_3$  в 230 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 400 мл воды доводят водой до 1000 мл). Через 10 мин. (0°) обрабатывают и хроматографированием продукта на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяют 75 мг IV,  $\lambda_{\text{макс}}$  240 мк ( $\lg \epsilon$  4,1). Р-р 60 мг IV в 10 мл эфира добавляют к р-ру 50 мг Li в 50 мл жидкого  $\text{NH}_3$ , через 1 час добавляют 10 мл  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и 20 мг Li, через 30 мин. обрабатывают, продукт растворяют в ацетоне, окисляют р-ром Килиани, как указано выше, и после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяют 25 мг V, т. пл. 186–187° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} +77^\circ$  (с 0,928). 100 мг VI, 25 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 40 мг  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  кипятят 30 мин. После обработки и хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают 67 мг ацетата VII, т. пл. 130–131° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} +43^\circ$  (с 1,071). Омыление ацетата VII (кипчение 2 часа с 4%-ным р-ром KOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , атмосфера  $\text{N}_2$ ) приводит к VII, т. пл. 183–184° (из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -петр. эф.),  $[\alpha]_D^{20} +78^\circ$  (с 0,928). При окислении с  $\text{CrO}_3$ - $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , как указано выше, 65 мг VII дают V, выход 36 мг.  $[\alpha]_D$  определены в  $\text{CHCl}_3$ . Сообщение 205 см. РЖХим, 1956, 61647.

Л. Б. 71801. О стероидах и половых гормонах. Сообщение 207. Опыты по введению функциональных групп в положение 18 стероидного скелета. I. Хейссер, Вольфарт, Мюллер, Анликер (Über Steroide und Sexualhormone. 207 Mitteilung. Versuche zur Einführung funktioneller Gruppen in die Stellung 18 des Steroid-Gerüsts. I. Heusser H. von, Wohlfahrt J., Müller M., Anliker R.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 6, 1399–1404 (нем.)

Описано превращение ацетата  $\Delta^5$ -D-гомоандростенол-3 $\beta$ -она-17а (I) в  $\Delta^5,13(18)$ -3 $\beta$ -окси-13,17-секозидиеновую к-ту (II), которая может быть использована для синтеза стероидов с кислородсодержащими заместителями при C<sub>18</sub>. Бекмановская перегруппировка оксима I приводит к смеси лактама (III)  $\Delta^5$ -3 $\beta$ -окси-13 $\alpha$ -амино-13,17-секоэтиеновой к-ты (IV) и лактама  $\Delta^5$ -3 $\beta$ -окси-17-амино-17,17а-секо-D-гомоандростеновой-17а к-ты (V), которые могут быть разделены, так как III омыляется значительно быстрее V. При гофмановском расщеплении IV получают II. Р-р 1,63 г I и ацетата  $\text{NH}_4\text{OH}$  в спирте кипятят 4 часа, р-р концентрируют и осаждают водой оксим I, выход 1,28 г, т. пл. 211–213°,  $[\alpha]_D^{20} -213^\circ$  (с 1,045). К р-ру 4 г оксима I в 40 мл абс. пиридина

добавляют при нагревании 2 г  $n\text{-CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ . Смесь выдерживают 2 дня при 20°, добавляют 5-кратный объем ледяной воды и оставляют на 2 дня при 20°. После подкисления и экстракции  $\text{CHCl}_3$  получают смесь (VI) ацетатов III и V, выход 3 г, т. пл. 224—225° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -178^\circ$  (с 0,957). 312 мг VI и 10 мл 18%-ного р-ра КОН в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  кипятят 4 часа в атмосфере  $\text{N}_2$ , смесь разбавляют водой и нейтр. часть экстрагируют эфиром и  $\text{CHCl}_3$ , водн. фазу концентрируют до 10 мл, нейтрализуют и отфильтровывают IV, выход 181 мг (очищают через K-соль), т. пл. 273° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} -48^\circ$  (с 0,855; 1 н. HCl). Из нейтр. фракции многократной кристаллизацией из  $\text{CH}_3\text{OH}$  выделяют V, т. пл. 244—245°,  $[\alpha]_D^{20} -221^\circ$  (с 0,708). Продукт возгонки 278 мг IV (в высоком вакууме при 180°) растворяют в  $\text{CHCl}_3$ , р-р промывают 1 н. HCl и 1 н. NaOH. Из нейтр. продуктов кристаллизацией из  $\text{CH}_3\text{OH}$  выделяют III, т. пл. 260—261°,  $[\alpha]_D^{20} -156^\circ$  (с 0,906), ИК-спектр 3250, 3190, 1632  $\text{cm}^{-1}$ . Р-р K-соли IV (из 500 мг IV) в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  упаривают в вакууме, добавляют 30 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 50 г  $\text{CH}_3\text{I}$ , смесь кипятят 3 дня, добавляя через 2—3 часа по 5 мл 1 н. р-р КОН в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , для поддержания pH 8—9. После упаривания и экстракции  $\text{CHCl}_3$  получают подметилат  $\Delta^8$ -3 $\beta$ -оксид-13 $\alpha$ -диметиламино-13,17-секоэтиленовой к-ты (VII), выход 811 мг, т. пл. 231—232° (из ацетона- $\text{CH}_3\text{I}$ ). Смесь 811 мг VII, 10 мл  $(\text{CH}_3\text{OH})_2$ , 5 мл воды, 2 г КОН нагревают вначале при 135° до начала выделения  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , а затем 3 часа при 150—170° в атмосфере  $\text{N}_2$ . После подкисления получают II, выход 192 мг, т. пл. 177—178° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{20} -74^\circ$  (с 0,881; сп.); метиловый эфир (IIa), т. пл. 54—56° (из петр. эф.),  $[\alpha]_D^{20} -60^\circ$  (с 1,052). Приведены данные ИК-спектров, снятых в парафиновом масле, для II, IIa, IV, V и VII.  $[\alpha]_D$  определены в  $\text{CHCl}_3$ , исключения оговорены.

Л. Б. 71802. О стероидах и половых гормонах. Сообщение 208.

Опыты по введению функциональных групп в положение 18 стероидного скелета. П. Анликер, Мюллер, Вольфарт, Хейссер (Über Steroide und Sexualhormone. 208. Mitteilung: Versuche zur Einführung funktioneller Gruppen in die Stellung 18 des Steroid-Gerüsts. II. Anliker R., Müller M., Wohlfahrt J., Heusser H.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 6, 1404—1412 (нем.).

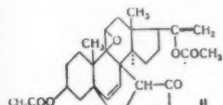
Из ацетата  $\Delta^8$ -андростенол-3 $\beta$ -она-17 (I) синтезированы  $\Delta^{5,13(18)}$ -3 $\beta$ -оксид-13,17-секоандростаденовая-17 к-та (II) и  $\Delta^{13(18)}$ -3 $\beta$ -оксид-13,17-секоандростеновая-17 к-та (III). Бекмановский перегруппировкой оксима I и оксима (IV) ацетата андростанол-3 $\beta$ -она-17 (V) получают соответственно ацетат (VI) лактама (VII)  $\Delta^8$ -3 $\beta$ -оксид-13 $\alpha$ -амино-13,17-секоандростеновой-17 к-ты (VIII) и ацетат (IX) лактама (X) 3 $\beta$ -оксид-13 $\alpha$ -амино-13,17-секоандростеновой-17 (XI) к-ты. При гофмановском расщеплении VIII и XI дают соответственно II и III, строение которой доказано гидрированием III до 3 $\beta$ -оксид-13,17-секо-13 $\beta$ -андростановой-17 к-ты (XII) и выделением  $\text{CH}_2\text{O}$  при озонировании III. При ацетилировании с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в пиридине II наряду с ацетатом дает ангидрид II (XIII). Лактам  $\Delta^8$ -3 $\beta$ -оксид-13 $\alpha$ -амино-13,17-секоэтиленовой к-ты (XIV) превращают окислением по Оппенгауэру в лактам  $\Delta^4$ -3-кето-13 $\alpha$ -амино-13,17-секоэтиленовой к-ты (XV), образующий этиленкеталь  $\Delta^8$ -3-кето-13 $\alpha$ -амино-13,17-секоэтиленовой к-ты (XVI). Гофмановское расщепление XVI приводит к этиленкеталю  $\Delta^{5,13(28)}$ -3-кето-13,17-секоэтиленовой к-ты (XVII). Кипятят 4 часа 10 г I в конц. р-ре ацетата  $\text{NH}_4\text{OH}$ , упаривают смесь до 100 мл и водой осаждают оксим I, выход 9,536 г, т. пл. 182° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} -68^\circ$  (с 0,972). 6 г оксима I и

3 г  $n\text{-CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$  в 150 мл абс. пиридина выдерживают 2 дня при 20°, добавляют воду и через 2 дня (20°) выделяют VI, выход 4,34 г, т. пл. 292—295° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} D -83^\circ$  (с 1,029). Аналогично из IV, т. пл. 182°,  $[\alpha]_D^{20} D +5^\circ$  (с 1,015)) получают IX, т. пл. 271—273° [из ацетона-( $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ) $_2\text{O}$ ],  $[\alpha]_D^{20} D +0^\circ$  (с 0,957), образующий при омылении X, т. пл. 300° (после возгонки при 200°),  $[\alpha]_D^{20} D +17^\circ$  (с 0,757). Р-р 8 г VI и 28 г КОН в 150 мл  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  кипятят 3 часа 45 мин. в атмосфере  $\text{N}_2$ , добавляют воду и экстрагируют смесь эфиром и  $\text{CHCl}_3$ . Из водн. фазы после нейтр-ции выделяют 4,9 г VIII, т. пл. 295° (пересаждают подкислением из щел. р-ра),  $[\alpha]_D^{20} D -47^\circ$  (с 0,928; 1 н. HCl). Из  $\text{CHCl}_3$ -эфирного р-ра обработкой щелочью выделяют дополнительно 2,3 г VIII. Аналогично из X получают XI, т. пл. 309° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} D +13^\circ$  (с 1,015; 0,2 н. HCl). 300 мг VIII возгонку при 200° в высоком вакууме, р-р сублимата в  $\text{CHCl}_3$  очищают от VIII промыванием разб. HCl и получают VII, выход 180 мг, т. пл. 297,5°,  $[\alpha]_D^{20} D -54^\circ$  (с 1,015; сп.). Р-р 400 мг VIII нейтрализуют рассчитанным кол-вом р-ра КОН в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , р-ритель удаляют в вакууме, высушенную K-соль VIII растворяют в абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , добавляют 50 г  $\text{CH}_3\text{I}$  и кипятят смесь 3 дня, добавляя постепенно 10 мл 0,5 н. р-ра КОН в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , так чтобы смесь постоянно оставалась щелочной. Слабый кислый р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в  $\text{CHCl}_3$ , фильтруют, упаривают, остаток (655 мг) растворяют в 10 мл  $(\text{CH}_3\text{OH})_2$  и 5 мл воды, добавляют 2,5 г КОН и нагревают смесь 5 час. при 150—170° в атмосфере  $\text{N}_2$ . После экстракции  $\text{CHCl}_3$  и обработки выделяют II, выход 191 мг, т. пл. 184—185° (из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -ацетона),  $[\alpha]_D^{20} D -83^\circ$  (с 0,829; сп.); метиловый эфир II ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 1 н. HCl, 20°, 3 дня), т. пл. 76—77° (из петр. эф.),  $[\alpha]_D^{20} D -85^\circ$  (с 0,80). Аналогично превращают XI в III, т. пл. 158° [из ацетона-( $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ) $_2\text{O}$ ],  $[\alpha]_D^{20} D +17^\circ$  (с 1,034; сп.); метиловый эфир III, т. пл. 67° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]_D^{20} D -18^\circ$  (с 0,915). Гидрирование 150 мг III с 20 мг  $\text{PtO}_2$  в 15 мл спирта и 3 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  приводит к XII, т. пл. 213° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} D -33^\circ$  (с 0,958; сп.). 380 мг II, 10 мл пиридина и 5 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  выдерживают 12 час. при 20°; нейтр. продукт р-ции хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , смесью петр. эфир- $\text{C}_6\text{H}_6$  (1:1) вымывают XIII, выход 328 мг, т. пл. 164° [из ацетона-( $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ) $_2\text{O}$ ],  $[\alpha]_D^{20} D -97^\circ$  (с 0,985;  $\text{CHCl}_3$ ). Смесь 6,53 г XIV, 300 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 250 мл абс. ацетона и 35 г трет-бутилата AI кипятят 2 часа и продукт р-ции хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вымыванием  $\text{C}_6\text{H}_6$  и смесью  $\text{C}_6\text{H}_6$ -эфир (1:1) выделяют 3,20 г неизменного XIV и 1,54 г XV, т. пл. 266—267° (из ацетона, после возгонки в высоком вакууме при 180°),  $[\alpha]_D^{20} D -3^\circ$  (с 1,044),  $\lambda_{\text{макс}}$  (в сп.) 240 мк,  $\lg \epsilon$  4,2. Р-р 1,4 г XV в 40 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 2 мл  $(\text{CH}_3\text{OH})_2$  освобождают азеотропной перегонкой от следов воды, добавляют 15 мг  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и кипятят смесь 16 час. с отделением образующейся воды. После обработки получают лактам XVI, выход 1,25 г, т. пл. 266—268° [из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -( $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ) $_2\text{O}$ ],  $[\alpha]_D^{20} D -83^\circ$  (с 0,996). Омыляют (аналогично омылению VI) 1,64 г лактама XVI, экстрагируют эфиром и  $\text{CHCl}_3$ , к водн. слою добавляют 1 н. HCl до pH 9, концентрируют его в вакууме до 150 мл, фильтруют, остаток растворяют в 150 мл 0,05 н. р-ра NaOH, вновь фильтруют и упаривают до 60 мл. При добавлении NaCl выпадает Na-соль XVI, выход 1,33 г, т. пл. 328—330° [из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -( $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ) $_2\text{O}$ ],  $[\alpha]_D^{20} D -43^\circ$  (с 0,921; 0,1 н. р-р NaOH). Кипятят 70 час. 1,11 г Na-соли XVI, 7 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 100 г  $\text{CH}_3\text{I}$  и 50 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , р-ритель удаляют в вакууме, остаток растворяют в 20 мл  $(\text{CH}_3\text{OH})_2$  и 10 мл воды, добавляют 5 г КОН и нагревают 30 мин. при 150° [до удаления  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  и воды] и затем 4 часа при 150—170° в атмосфере  $\text{N}_2$ .

После обработки получают **XVII**, выход 578 мг, т. пл. 148—149° [из ацетона-(*изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O]. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −45° (с 0,935; сп.). Приведены данные ИК-спектров **II**, **VI**, **VII**, **VIII**, **XII**, **XIII** и даны кривые спектров **III**, **X** и **XI**. [α]<sub>D</sub> определены в CHCl<sub>3</sub>, исключения оговорены.

**71803. Химическое изучение стероидов, окисленных в положении 11. IV. Реакция гипогалонидных кислот с сенолацетатами стероидов.** Магерлейн, Литл, Левин (Chemical studies with 11-oxygenated steroids. IV. The reaction of hypohalous acids with steroid enol acetates. Magerlein Barney J., Lytle Douglas A., Levin Robert H.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 12, 1709—1716 (англ.)

Реакция енолацетатов с гипогалонидными к-тами позволяет получить α-галонидокетон. Так, из триацетата Δ<sup>17</sup>-прегнентриола-3α, 11α, 20 (**I**) получены диацетаты 17-галонидопрегнандиол-3α, 11α-оны-20, а из аддукта малинового ангидрида и 3,20-диацетата 9,11-окиси Δ<sup>5,7,20</sup>-прегнантириендиола-3β, 20 (**II**) был получен 21-хлорид **II** (**III**). Δ<sup>9(11)</sup>-двойная связь не присоединяет элементов гипогалонидных к-т и триацетат Δ<sup>9(11)</sup>-прегнантириендиол-3α, 11, 20 (**IV**) превращается в ацетат 17-бромпрегнандиол-3α-диона-11, 20 (**V**), тогда как Δ<sup>3</sup>-двойная связь является реакционноспособной. Триацетат Δ<sup>3,9(11)</sup>-прегнантириендиол-3,11,20 (**VI**) дает 4,17-дибромпрегнантирион-3,11,20 (**VII**), а триацетат Δ<sup>3,17</sup>-прегнантириендиол-3,11α, 20 (**VIII**) дает ацетат 4,17-дибромпрегнандиол-11α-диона-3,20 (**IX**). Дегидробромированием **VII** и **IX** были получены 17-бromo-Δ<sup>4</sup>-прегнентрион-3,11,20 (**X**) и ацетат 17-бromo-Δ<sup>4</sup>-прегнентрион-11α-диона-3,20 (**XI**), далее превращенные в Δ<sup>4,16</sup>-прегнантирион-3, 11, 20 (**XII**) и Δ<sup>4,16</sup>-прегнантирион-11α-дион-3,20 (**XIII**). Окисление **XIII** позволило получить



**XII**. 350 мг **I** при обработке водн. HClO в ацетоне (3—5 мин.) дают 330 мг диацетата 17-хлорпрегнандиол-3α, 11α-она-20, т. пл. 211—212° (из ацетона), [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> −38°. Смесь 140 мг **I**, 59 мг N-бромсукцинимида и 2 мл 0,8 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 10 мл *трет*-бутанола оставляют на 2 часа; получают 100 мг диацетата 17-бромпрегнандиол-3α, 11α-она-20 (**XIV**), т. пл. 204—206° (из сп.), [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> −67,1°. Кипячение 650 мг **XIV** в пиридине (8 час.) и хроматографирование на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> привели к 440 мг диацетата Δ<sup>16</sup>-прегнандиол-3α, 11α-она-20, т. пл. 196—198,5° (из сп.). Аналогично из **II** было получено 80% **III**, т. пл. 244—245,5° (разл., из CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-эф.). Присоединение HBrO к **IV** приводит к **V**, выход 61%, т. пл. 174—175° (из петр. эф.-этилацетата), [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> −7°. При кипячении 10,25 г прегнандиол-11α-диона-3,20 с n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H в (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (4 часа) получают 6,18 г **VIII**, т. пл. 140—149° (из ацетона), [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> −20°. Обработка 6,18 г **VIII** N-бромсукцинимидом и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в *трет*-бутаноле (2 часа, 20°) приводит к 5,72 г **IX**, т. пл. 207—208° (из сп.), [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> −32°, который (84,4 г) при обработке NH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>·HCl и CH<sub>3</sub>COONa в водн. диоксане (2 часа), а затем CH<sub>3</sub>COCOON (12 час., 20°) дал 44 г **XI**, т. пл. 162—164° (из сп.). Кипячением 1 г **XI** в пиридине (24 часа) получают 0,622 г ацетата **XIII**, т. пл. 176—178° (из *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH), который (740 мг) омыляют водно-диоксановым р-ром KOH (100°, 7 час.) и после хроматографирования на SiO<sub>2</sub> выделяют 447 мг **XIII**, т. пл. 179—180° (из петр. эф.-этилацетата), [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> −142°. 10 г прегнантириона-3,11,20 кипятят с 3 г n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H в 350 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O 4 часа, образуется **VI**, который без очистки при обработке N-бромсукцинимидом и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в *трет*-бутаноле (2 часа, 20°) дает 5,99 г **VII**, т. пл. 196—197° (разл., из сп.), [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> +27°. С помощью

NH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>·HCl и CH<sub>3</sub>COCOON 5,99 г **VII** превращают в 2,72 г **X**, т. пл. 174—176° (из этилацетата-петр. эф.). Дальнейшее дегидробромирование 2,6 г **X** кипячением в пиридине (24 часа) приводит к **XII**, выход 1,519 г, т. пл. 198—203° (из этилацетата-петр. эф.). С другой стороны, 250 мг **XIII** окисляют CrO<sub>3</sub> в пиридине, получают 151 мг **XII**, т. пл. 202—204° (из этилацетата-петр. эф.). Все [α]<sub>D</sub> определены в CHCl<sub>3</sub>. В статье приводятся спектральные характеристики полученных соединений. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 11763.

A. K.

**71804. 12-оксипроизводные прегнана. Часть II. Получение 21-ацетата аллопрегнандиол-17α, 21-триона-3, 12, 20 из гексегенина.** Адамс, Керк, Патеа, Петров, Стюарт-Уэбб (12-Oxygenated pregnane derivatives. Part II. Preparation of 21-acetoxy-17α-hydroxyallopregnane-3,12,20-trione from hecogenin. Adams W. J., Kirk D. N., Patel D. K., Petrow V., Stuart-Webb I. A.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2209—2213 (англ.)

Осуществлено превращение ацетата гексегенина (**I**) в 21-ацетат аллопрегнандиол-17α, 21-триона-3, 12, 20 (**II**). **I** был превращен в 3-ацетат Δ<sup>16</sup>-аллопрегнениол-3β-диона-12,20 (**IIIa**) по ранее разработанному методу (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 518; 1950, 72, 1856). Из **IIIa** при обработке H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в водно-метанольном р-ре (J. Biol. Chem., 1952, 194, 237) с 85%-ным выходом получают 3-ацетат 16α,17α-оксидоаллопрегнандиол-3β-диона-12,20 (**IV**), который при обработке HBr в смеси CH<sub>3</sub>COOH·CHCl<sub>3</sub> при −18° дал 3-ацетат 16β-бромаллопрегнандиол-3β,17α-диона-12,20 (**V**). При каталитич. восстановлении **V** над 2% Pd на CaCO<sub>3</sub> выделен 3-ацетат аллопрегнандиол-3β,17α-диона-12,20 (**VIa**), который был омылен в аллопрегнандиол-3β,17α-дион-12,20 (**VIb**). При попытке гидролиза **IIIa** р-ром K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в водн. CH<sub>3</sub>OH был выделен 16α-метоксиаллопрегнандиол-3β-диона-12,20 (**VII**) и только 10% Δ<sup>16</sup>-аллопрегнениол-3β-диона-12,20 (**IIIb**). По-видимому, это является следствием влияния кетогруппы при C<sub>12</sub> на реакционную способность Δ<sup>16(17)</sup>-20-кетоненасыщ. систем. Строение **VIa** доказано дегидратацией его POCl<sub>3</sub> в пиридине (Helv. chim. acta, 1940, 23, 170; 1941, 24, 401) в **IIIa**, а также восстановлением NaBH<sub>4</sub> в аллопрегнантириол-3β,12α,17α,20 (**VIII**), при последующем окислении которого висмутатом натрия (РЖХим, 1955, 5700) и ацетилировании получен 3,12-диацетат андростандиол-3β,12α-она-17 (**IXa**). При гидролизе **IXa** получен андростандиол-3β,12α-он-17 (**IXb**), из которого при окислении N-бромацетамидом в водн. *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH выделен андростандиол-12α-дион-3,17 (**X**). При окислении N-бромацетамидом **VIb** получен аллопрегнандиол-17α-трион-3,12,20 (**XI**). Бромирование **VIb** в CHCl<sub>3</sub> в присутствии HBr дало 21-бромаллопрегнандиол-3β,17α-дион-12,20 (**XII**), из которого обработкой NaI в ацетоне, а затем смесью KHCO<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>COOH (1:1) получен 21-ацетат аллопрегнантириол-3β,17α,21-диона-12,20 (**XIII**). Ацетилированием **XIII** получен 3,21-диацетат аллопрегнантириол-3β,17α,21-диона-12,20, при окислении которого N-бромацетамидом в водн. *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH выделен **II**. Р-р 2 г **IIIa** в 65 мл CH<sub>3</sub>OH кипятили в течение 1 часа с 400 мл K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 5 мл воды. При хроматографировании на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 г) выделяют **IIIb**, т. пл. 210—211° (из ацетона-гексана), [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> +156° (с 0,416), и 300 мг **VII**, т. пл. 142° (из ацетона-гексана), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +135° (с 0,374). Р-р 2,5 г **IIIa** в 310 мл CH<sub>3</sub>OH обрабатывают в течение 12 час. при 0° смесью 37,5 мл воды, 5 мл 5%-ного р-ра Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 30 мл 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, добавляя 300 мг воды, нейтрализуют разб. CH<sub>3</sub>COOH и оставляют при 0° на 16 час. Получают **IV**, т. пл. 235—237° (из хлф.-эф.), [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> +103° (с 0,574). Р-р 2,3 г **IV** в 48 мл CHCl<sub>3</sub> обрабатывают при −20° 18 мл CH<sub>3</sub>COOH в присутствии HBr, при этом выделяют **V**, т. пл. 163—165° или 174—176° (из хлф.-эф.), [α]<sub>D</sub><sup>26</sup>



+8° (с 0,74). При гидрировании V над скелетным Ni в  $C_2H_5OH$  также дает VIa. Из IIIa при гидрировании над 1% Pd/CaCO<sub>3</sub> в  $CH_3OH$  выделяют 3-ацетат аллопрегнанол-3 $\beta$ -диола-12,20, т. пл. 190—192° (из ацетона),  $[\alpha]^{25}_D + 138^\circ$  (с 0,508), идентичный с продуктом, полученным из IIIa восстановлением Zn-пылью в  $CH_3COOH$ . При омылении VIa р-ром NaOH в спирте при 20° или р-ром  $K_2CO_3$  в водн.  $CH_3OH$  (кипение 1,5 часа) выделяют VIb, т. пл. 204—207° (из ацетона),  $[\alpha]^{25}_D + 71^\circ$  (с 0,51). Обработка 1 ч. VIa в 6 мл пиридина POCl<sub>3</sub> при 135° в течение 45 мин. приводит к получению IIIa. Восстановление 3,48 г VIb в 50 мл  $CH_3OH$  р-ром 400 мг NaBH<sub>4</sub> в 10 мл  $CH_3OH$  дает VIII, после ацетилирования которого получают диацетат, т. пл. 228—230°,  $[\alpha]^{25}_D + 25^\circ$  (с 0,406). Окислением VIII р-ром 5 г висмутата Na в 100 мл 50%-ной  $CH_3COOH$  и последующим ацетилированием продукта окисления получают IXa, т. пл. 197—199° (из водн.  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 137^\circ$  (с 0,406). При омылении IXa р-ром KOH в водн.  $CH_3OH$  (кипение 1 час) выделяют IXb, т. пл. 195—197° (из ацетона),  $[\alpha]^{25}_D + 147^\circ$  (с 0,436). Р-р 6,4 г VIb в 150 мл *трет*- $C_4H_9OH$  окисляют водн. р-ром N-бромацетамида (4 г в 7,5 мл) в течение 16 час. при 20°, продукт дебромируют Zn-пылью в  $CH_3COOH$  и получают XI, т. пл. 222—224° (из хлф.-эф.),  $[\alpha]^{25}_D + 79^\circ$  (с 0,454). К р-ру 3,6 г VI в 50 мл  $CHCl_3$  при 20° добавляют р-р Br<sub>2</sub> в  $CHCl_3$  (р-цию ведут в присутствии HBr), при этом выделяют XII, т. пл. 183—184° (из хлф.-эф.),  $[\alpha]^{25}_D + 57^\circ$  (с 0,50). Р-р 3,15 г XII в 102 мл ацетона кипятят в течение 20 мин. с 1,8 г NaI в атмосфере N<sub>2</sub>, после удаления NaBr выливают на 15 г NaHCO<sub>3</sub>, добавляют 9 мл  $CH_3COOH$  и кипятят в атмосфере N<sub>2</sub> в течение 16 час., получая при этом XIII, т. пл. 206—209° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]^{25}_D + 50^\circ$  (с 0,52). При восстановлении XIII NaBH<sub>4</sub> с последующим окислением висмутатом Na и ацетилированием получают IXa. При бромировании VIa получают 3-ацетат 21-бромаллопрегнандиол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -диола-12,20 (XIV), т. пл. 172—174°. Из XIV, описанным выше методом, получают 3,21-диацетат аллопрегнантриола-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -диола-12,20 (XV), т. пл. 161—163° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]^{25}_D + 41^\circ$  (с 0,13). XV готовят также ацетилированием XIII. При окислении р-ра 4,06 г XIII в 120 мл *трет*- $C_4H_9OH$  водн. р-ром N-бромацетамида с последующим дебромированием Zn-пылью с  $CH_3COOH$  получают II, т. пл. 207—210° (из ацетона-эф.),  $[\alpha]^{25}_D + 66^\circ$  (с 0,482). Оптич. вращение всюду определяли в  $CHCl_3$ . Часть I см. РЖХим, 1955, 49027. Г. А. 71805.

12-оксипроизводные прегнана. Часть III. Кетали аллопрегнандиола-12,20. Адамс, Керк, Пател, Петров, Стюарт-Уэбб (12-Oxygenated pregnane derivatives. Part III. Ketals of allopregnane-12,20-diones. Adams W. J., Kirk D. N., Patel D. K., Petrow V., Stuart-Webb I. A.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2298—2301 (англ.)

Найдено, что при взаимодействии аллопрегнандиол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -диола-12,20 (I) с этиленгликолем (II) и *п*-толуолсульфонилсоединением (III) или при растворении I во II в присутствии комплекса BF<sub>3</sub>-эфир (IV) получают 12,12-этилендиоксиаллопрегнандиол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -он-20 (V). Восстановление V NaBH<sub>4</sub> приводит к образованию 12,12-этилендиоксиаллопрегнандиол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20 $\xi$  (VI), гидролиз которого 90%-ной  $CH_3COOH$  дает аллопрегнантриол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20 $\xi$ -он-12 (VII), из VII, ацетона и III (Djerassi и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3634) получают 17 $\alpha$ ,20-изопропилдендиоксиаллопрегнанол-3 $\beta$ -он-12 (VIII). При окислении VII висмутатом натрия (РЖХим, 1955, 5700) образуется андростанол-3 $\beta$ -дион-12,17 (IX), из которого окислением N-бромацетамидом (X) в водн. ацетоне получают андростантрион-3,12,17 (XI). При взаимодействии VII с бромом получают 11 $\xi$ -бромпроизводное (XII). При взаимодействии аллопрегнанол-17 $\alpha$ -триона-3,12,20 (XIII) с избытком II в присутствии III получают 3,12-диэти-

ленкеталь (XIV); строение XIV доказывают восстановлением NaBH<sub>4</sub> в 3,3,12,12-бисэтилендиоксиаллопрегнандиол-17 $\alpha$ ,20 $\xi$  (XV), из которого омылением 90%-ной  $CH_3COOH$  получают аллопрегнандиол-17 $\alpha$ ,20 $\xi$ -дион-3,12 (XVI), 20-ацетат которого идентичен с в-вом, полученным окислением VII водн. X. Таким образом установлено, что в аллопрегнанол-17 $\alpha$ -дионе-12,20 образование кеталей происходит лишь при C<sub>(12)</sub>. В соответствии с этим и 3-ацетат аллопрегнанол-3 $\beta$ -диола-12,20 (XVII) дает моноэтиленкеталь (XVIII) при C<sub>(12)</sub> и 12-полутноэтиленкеталь 3-ацетата аллопрегнанол-3 $\beta$ -диола-12,20 (XIX). Р-р 8,75 г I в 90 мл II обрабатывают 14 мл IV в течение 16 час. при 20° и выделяют V, т. пл. 255—259° (из хлф.-эф. или  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 74^\circ$  (с 0,422); ацетат V, т. пл. 209—211° (из ацетона-гексана или  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 68^\circ$  (с 0,434). Р-р 2 г V в 240 мл  $CH_3OH$  обрабатывают р-ром 2 г NaBH<sub>4</sub> в 20 мл воды, через 3 часа добавляют 3 мл  $CH_3COOH$  и получают VI, т. пл. 223—225° (из ацетона- $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 22^\circ$  (с 0,468). 400 мл VI нагревают в течение 45 мин. с 12 мл 90%-ной  $CH_3COOH$  на водяной бане и выделяют VII, т. пл. 222—224° (из ацетона),  $[\alpha]^{25}_D + 54^\circ$  (с 0,480), 3,20-диацетат VII, т. пл. 149—150°,  $[\alpha]^{25}_D + 56^\circ$  (с 0,460). Р-р 200 мг VII в 20 мл ацетона обрабатывают (20°, 20 час.) 50 мг III и получают VIII, т. пл. 161—163° (из эф.-гексана),  $[\alpha]^{25}_D + 31^\circ$  (с 0,400); ацетат VIII, т. пл. 188—190°,  $[\alpha]^{25}_D + 24^\circ$  (с 0,414). При обработке в течение 9 час. р-ра 1,47 г VII в 150 мл 50%-ного  $CH_3COOH$  24 г висмутата натрия получают IX, т. пл. 127—129° (из водн.  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{19}_D + 173^\circ$  (с 0,25); ацетат IX, т. пл. 165—166°,  $[\alpha]^{19}_D + 164^\circ$  (с 0,25). 600 мг IX обрабатывают р-ром 600 мг X в водн. ацетоне (при 20°, 8 час.), после дебромирования Zn в  $CH_3COOH$  (20 мл, при 60°, 30 мин.) выделяют XI, т. пл. 179—181° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]^{19}_D + 227^\circ$  (с 0,25). К р-ру 1,2 г VII в 20 мл  $CHCl_3$  добавляют 27 мл брома и получают XII, т. пл. 158—159° (из хлф.-эф.),  $[\alpha]^{25}_D - 42^\circ$  (с 0,40). Р-р 2 г XIII в 80 мл II медленно перегоняют для удаления следов воды, добавляют 75 мг III, кипятят в течение 6 час. и получают XIV, т. пл. 222—224° (из этилацетата),  $[\alpha]^{25}_D + 80^\circ$  (с 0,450). XVI, полученный восстановлением NaBH<sub>4</sub> XIV, имеет т. пл. 211—213° (из водн.  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 25^\circ$  (с 398). XV омыляют 90%-ной  $CH_3COOH$  (при 100°, 1 час) и получают XVI, т. пл. 227—229° (разл.; из водн.  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 75^\circ$  (с 0,472). Р-р 250 мг VII в 7 мл *трет*- $C_4H_9OH$  обрабатывают водн. р-ром X и после дебромирования Zn в  $CH_3COOH$  получают XVI; 20-ацетат XVI, т. пл. 205—206° (из эф.-гексана),  $[\alpha]^{25}_D + 79^\circ$  (с 0,418). XVIII, т. пл. 155—157° (из эф.-гексана или  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 99^\circ$  (с 0,418), омыляют  $K_2CO_3$  в водн.  $CH_3OH$  (кипение 1 час) и получают 3-окси-20-кетон. Р-р 1 г XVII в 7,5 свежепрегрессанного диоксиана обрабатывают в течение 18 час. при 20° 2 мл меркаптоэтанола, 1,5 г плавящего ZnCl<sub>2</sub> и безводн. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и после хроматографирования на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (150 г) получают XIX, т. пл. 175—177° (из хлф.-эф.),  $[\alpha]^{25}_D + 112^\circ$  (с 0,528). Уд. вращение определялось в  $CHCl_3$ . Г. А. 71806.

12-Оксипроизводные прегнана. Часть IV. 21-ацетат  $\Delta^4$ -прегнендиол-17 $\alpha$ ,21-триона-3,12,20. Адамс, Пател, Петров (12-Oxygenated pregnane derivatives. Part IV. 21-Acetoxy-17 $\alpha$ -hydroxypregn-4-ene-3,12:20-trione. Adams W. J., Patel D. K., Petrow V.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4688—4689 (англ.)

Осуществлены 2 варианта синтеза 21-ацетата- $\Delta^4$ -прегнендиол-17 $\alpha$ ,21-триона-3,12,20 (I) из 21-ацетата прегнантриола-3,12,17 $\alpha$ ,21-триона-20 (II). Первый вариант включает окисление II N-бромацетамидом в 21-ацетат прегнантриол-12 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,21-триона-3,20 (III), из которого при дальнейшем окислении хромовой к-той получен 21-ацетат прегнандиол-17 $\alpha$ ,21-триона-3,12,20 (IV); бромированием IV превращен в 4 $\beta$ -бромпроизводное (V), из которого

дегидробромированием через семикарбазон получен I. Во втором варианте II превращен в 21-ацетат  $\Delta^4$ -прегнентриол-12 $\beta$ ,17 $\alpha$ -21-диона-3,20 (VI) (РЖХим, 1955, 49027), который окислен в I, однако общие выходы I в обоих вариантах низки. Р-р 2 г III в 125 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  обрабатывали при 20° в течение 3 час. 60 мл 1,5%-ного р-ра  $\text{ClO}_2$  в 95%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , при этом получен IV, т. пл. 156° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]^{25}_D + 76^\circ$  (с 0,4312). К р-ру 500 мг IV в 22 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в течение 2 мин. прилили 1,32 мл 0,986 M р-ра брома в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , получили V, т. пл. 174—176°, который немедленно использовали. Р-р V в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревали в атмосфере  $\text{N}_2$  при 70° в течение 2 час. с 480 мг  $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2 \cdot \text{HCl}$  и 480 мг  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , после чего добавили р-р 8 мл  $\text{CH}_3\text{COCOON}$  в 16 мл воды и снова нагревали при 70° в течение 2 час., выделив при этом I, т. пл. 189,5—190,5° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]^{20}_D + 125^\circ$  (с 0,406),  $\lambda_{\text{макс}}$  238 м $\mu$  (4,23). Р-р 250 мл VI в 16 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  обрабатывали 6,7 мл 1,5%-ного р-ра  $\text{CrO}_3$  в 95%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (3 часа, 20°), получили I. Оптическое вращение измеряли в  $\text{CHCl}_3$ .

Г. А.

**71807. 12-Оксипроизводные прегнана. Часть V.** 12 $\beta$ ,21-диацетат  $\Delta^4$ -прегнентриол-12 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-диона-3,20. Адамс, Керк, Пател, Петров, Стюарт-Уэбб (12-Oxygenated pregnane derivatives. Part V. 12 $\beta$ ,21-diacetoxy-17 $\alpha$ -hydroxy-pregn-4-ene-3,20-dione. Adams W. J., Mrs. Kirk D. N., Patel D. K., Petrow V., Stuart-Webb I. A., Mrs.), J. Chem. Soc., 1955, March, 870—876 (англ.).

Описано превращение гекогенина (I) в 12 $\beta$ ,21-диацетат  $\Delta^4$ -прегнентриол-12 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-диона-3,20 (II). Из I восстановлением  $\text{NaBH}_4$  с последующим ацетилированием получают диацетат 5 $\alpha$ ,22 $\alpha$ -спиростандиол-3 $\beta$ ,12 $\beta$  (III), который известным путем превращают в диацетат  $\Delta^{16}$ -аллопрегнандиол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ -она-20 (IV). В поисках другого пути получения IV ацетат I был переведен в ацетат  $\Delta^{16}$ -аллопрегнентриол-3 $\beta$ -диона-12,20 (V), при восстановлении которого  $\text{LiAlH}_4$  была получена смесь  $\Delta^{16}$ -аллопрегнентриолов-3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,20; однако ее окисление и ацетилирование привели не к IV, а к 3-ацетату  $\Delta^{16}$ -аллопрегнандиол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ -она-20 (VI). Строение VI доказано гидрированием в 3-ацетаталлопрегнандиол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ -она-20 (VII) и окислением в известный ацетат аллопрегнандиол-3 $\beta$ -диона-12,20 (VIII). При действии  $\text{H}_2\text{O}_2$  на IV в шел. р-ре получают диацетат 16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -эпоксиаллопрегнандиол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ -она-20 (IX), который при действии  $\text{HBr}$  дает 3,12-диацетат 16 $\beta$ -бромаллопрегнентриол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,17 $\alpha$ -она-20 (X). Гидрирование последнего приводит к 3,12-диацетату аллопрегнентриол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,17 $\alpha$ -она-20 (XI), строение которого доказывается дегидратацией в IV, а также восстановлением до аллопрегнентриол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20 (XII), при окислении которого получают диацетат андростандиол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ -она-17 (XIII). Из VI получают аллопрегнандиол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,17 $\alpha$ -она-20 (XIV). При гидролизе XI  $\text{HCl}$ -к-той получают 12-ацетат XIa (XIV), в то время как гидролиз  $\text{NaHCO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  приводит к образованию XIa. Другой путь получения XIV состоит в частичном гидролизе IX до 12-ацетата 16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -эпоксиаллопрегнандиол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ -она-20 (XV), который превращают в 12-ацетат 16-бромаллопрегнентриол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,17 $\alpha$ -она-20 (XVI) и дегидрируют в XIV. При получении XVI из XV в р-ре  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  происходит ацилирование 3 $\beta$ -ОН-группы. При окислении XIV N-бромацетамидом получают 12-ацетат аллопрегнандиол-12 $\beta$ ,17 $\alpha$ -диона-3,20 (XVII), а из XIa аналогично получают аллопрегнандиол-12 $\beta$ ,17 $\alpha$ -дион-3,20 (XVIII). Бромирование XIV и обработка полученного 21-бромпроизводного  $\text{NaJ}$ , а затем  $\text{CH}_3\text{COOK}$  приводят к образованию 12,21-диацетата аллопрегнентриол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-она-20 (XIX), строение которого доказывают ацетилированием до известного 3-ацетата XIX (XX), получаемого также из X. В тех же условиях XIa после бромирования, превращения в 21-ацетат и дегидробромирования дает смесь, которую после

ацетилирования и хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  разделяют на XI и XX. Окисление XIX N-бромацетамидом приводит к 12,21-диацетату аллопрегнентриол-12 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-диона-3,20 (XXI). Бромирование XXI дает 2,2-дибромзамещенное, которое перегруппировывается в 2,4-дибромпроизводное, а последнее превращают в II путем последовательной обработки  $\text{NaJ}$  в ацетоне и  $\text{Zn}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Р-р 50 г I в 1 л  $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятят с 25 г  $\text{NaOH}$  и 40 мл воды 1 час, добавляют 3 г  $\text{NaBH}_4$  в 120 мл 90%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 1 г  $\text{NaOH}$  за 2 часа, нагревают еще 2 часа, выделяют продукт р-ции  $\text{CHCl}_3$  и кипятят 2 часа в 20 мл пиридина с 150 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . Получают III, т. пл. 200—202° (из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]^{25}_D - 64^\circ$  (с 0,552; ацетон). Из III получают IV (Wagner и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1856), т. пл. 134—135°,  $[\alpha]^{25}_D + 18^\circ$  (с 0,434). Гидрируют 100 мг IV в 35 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  над 500 мг 2%-ного  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ , гидролизуют и окисляют  $\text{CrO}_3$ , получают известный аллопрегнентрион-3,12,20, т. пл. 206—211°. Р-р 22,5 г V в 1 л эфира и 4 г  $\text{LiAlH}_4$  в 300 мл эфира кипятят 2 часа, обрабатывают влажным этилацетатом, продукт р-ции кипятят с 30 г  $\text{MnO}_2$  в 1 л  $\text{C}_6\text{H}_6$ , фильтруют, отгоняют  $\text{C}_6\text{H}_6$  и оставляют на ~12 час. с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в пиридине, получают VI, т. пл. 222—224° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).  $[\alpha]^{25}_D - 30^\circ$  (с 0,42). Гидрируют 1 г VI в 20 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  над 2%-ным  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ , получают VII, т. пл. 150—151° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]^{25}_D - 14^\circ$  (с 0,396). Окисляют 500 мг VII в 20 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с помощью 480 мг  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 4 мл воды (~20° 56 час.), получают VIII, т. пл. 189—192°. Р-р 10 г IV в 750 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 100 мл воды обрабатывают при 0° 100 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 40 мл 5%-ного водн.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , оставляют на 48 час. и разбавляют водой, получают IX, т. пл. 169—171° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 61^\circ$  (с 0,462). Р-р 5,28 г IX в 30 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  обрабатывают 3,2 мл 50%-ного р-ра  $\text{HBr}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  30 мин. при ~20° и разбавляют водой, получают X, т. пл. 153—154° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]^{20}_D 56^\circ$  (с 0,4386). Гидрируют 5 г X в 250 мл 90%-ного водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  над 10 г 2%-ного  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  при ~20°, получают XI, т. пл. 125—127° или 143—144° (из эф.-гексана),  $[\alpha]^{25}_D + 7^\circ$  (с 0,326). К 200 мг XI в 2 мл пиридина при 0° добавляют 0,06 мл  $\text{SOCl}_2$  за 5 мин. и смесь выливают в воду, получают 17-сульфит XI, т. пл. 164—165° (из ацетона-гексана). 200 мг XI кипятят с 0,2 мл  $\text{POCl}_3$  в 4 мл пиридина 30 мин., получают IV. При гидролизе 510 г XI в 35 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  10 мл 0,5 н. водн.  $\text{NaOH}$ , 12 час. при ~20° получают XIa, т. пл. 241—242° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]^{19}_D + 23^\circ$  (с 0,218; сп.). При окислении 1,9 г VI (аналогично IV) получают 3-ацетат 16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -эпоксиаллопрегнандиол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ -она-20, т. пл. 233—236° (из ацетона),  $[\alpha]^{25}_D + 38^\circ$  (с 0,430). При обработке 800 мг последнего в 16 мл  $\text{CHCl}_3$  и 6 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1,9 мл насыщ. р-ра  $\text{HBr}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при т-ре от —30 до —7°, 12 час., получают 3-ацетат 16 $\beta$ -бромаллопрегнентриол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,17 $\alpha$ -она-20, т. пл. 197—198° (из эф.-хлф.),  $[\alpha]^{25}_D + 46^\circ$  (с 0,440). Гидрируют 750 мг последнего в 70 мл 90%-ного водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  над 2%-ным  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ , хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и омыляют (150 мг  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 25 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 5 мл воды, 1 час,  $\text{N}_2$ ), получают XIa. Р-р 2 г XI в 300 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 100 мл 2%-ного  $\text{NaHCO}_3$  восстанавливают 1 г  $\text{NaBH}_4$ , 16 час. при ~20°, получают XII, т. пл. 247—249° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Перемешивают 200 мг XII с 4 г висмутата Na в 40 мл 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  12 час. при ~20°, получают XIII, т. пл. 179—180° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]^{25}_D + 62^\circ$  (с 0,3). Кипятят 3,2 г XI в 160 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  с 2,08 мл р-ра конц.  $\text{HCl}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (на 5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  0,6 мл конц.  $\text{HCl}$ ) 3 часа, получают XIV, т. пл. 163—164° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]^{25}_D - 6^\circ$  (с 0,362). Обрабатывают 1 г IX в 30 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  175 мг  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 5 мл воды 15 час. при ~20°, получают XV, т. пл. 203—204° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 64^\circ$  (с 0,530). Обрабатывают 500 мг XV в 25 мл  $\text{CHCl}_3$  0,5 мл 50%-ного р-ра  $\text{HBr}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при ~20° 16 час., получают XVI, т. пл. 180—182° (из

эф.-гексана),  $[\alpha]^{25}_D + 62^\circ$  (с 0,44). Гидрируют 570 мг XVI в 30 мл 90%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$  над 2%-ным  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ , получают XIV. Р-р 110 мг XIV в 5 мл *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , 0,2 мл воды и 0,2 мл пиридина обрабатывают 110 мг N-бромацетида 16 час. при  $\sim 20^\circ$ , разбавляют водой, экстрагируют эфиром и нагревают с Zn-пылью и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $100^\circ$  10 мин., получают XVII, т. пл.  $140,5-141^\circ$  (из ацетона-гексана),  $[\alpha]^{25}_D + 35^\circ$  (с 0,3352). Аналогично из XIa получают XVIII, т. пл.  $220-221^\circ$   $[\alpha]^{25}_D - 8^\circ$  (с 0,438). К 2,6 г XIV в 75 г  $\text{CHCl}_3$  добавляют 18 мл 0,375 М р-ра  $\text{Br}_2$  в  $\text{CHCl}_3$ , получают 800 мг 21-бромпроизводного с т. пл.  $121-125^\circ$ , которое растворяют в 30 мл ацетона, кипятят с 480 мг NaI 25 мин., фильтруют, а затем кипятят с 4 г  $\text{KHCO}_3$  и 2,4 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  18 час., получают XIX, т. пл.  $189-190^\circ$  (из ацетона-гексана),  $[\alpha]^{25}_D + 37^\circ$  (с 0,618). Бромированием XIa в  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $40^\circ$  получают 21-бромалдипрегнентриол-3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,17 $\alpha$ -она-20 (XXII), т. пл.  $205-210^\circ$  (разл.),  $[\alpha]^{25}_D + 33^\circ$  (с 0,418; сп.). Аналогично бромруют 500 мг XI, продукт р-ции нагревают в 70 мл ацетона с 220 мг NaI 30 мин., фильтруют и кипятят с 1,85 г  $\text{KHCO}_3$  и 1,1 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20 час., затем обрабатывают Zn и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $100^\circ$ , получают XX, т. пл.  $199-200^\circ$  (из ацетона-гексана),  $[\alpha]^{25}_D + 26^\circ$  (с 0,397). Окисляют 700 мг XIX с помощью N-бромацетида, как описано выше; после дебромирования Zn-пылью и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $100^\circ$  получают XXI, т. пл.  $195-196^\circ$  (из ацетона-гексана),  $[\alpha]^{25}_D + 60^\circ$  (с 0,432). Ацетоксилируют 700 мг XXII, продукт р-ции окисляют 1,2 г N-бромацетида, дебромруют, нагревают 1 час с 5 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 5 мл пиридина при  $100^\circ$ , хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выделяют XXI. Р-р 1,28 г XXI в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  бромруют в присутствии HBr, получают 2,4-дибромид, который кипятят в атмосфере  $\text{N}_2$  в 80 мл ацетона с 8 г NaI 22 часа, затем выливают в р-р  $\text{NaHSO}_4$ , извлекают эфиром и дебромуют 5 г Zn-пыли и 20 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  15 мин. при  $40^\circ$ . Получают II, т. пл.  $153-154^\circ$  (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 103^\circ$  (с 0,388).

## Н. III.

71808. Гормоны коры надпочечников и родственные им вещества. III. Синтез 2-алкиланолюгов. Хогг, Линколин, Джексон, Шнейдер (Adrenal hormones and related compounds. III. Synthesis of 2-alkyl analogs. Hogg J. A., Lincoln F. H., Jackson R. W., Schneider W. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6401-6402 (англ.).

Синтез кортикостероидов, замещ. при  $\text{C}_{(2)}$ , был принят с целью их биол. испытания. 21-ацетат  $\Delta^{4,17(20)}$ -цис-прегнадиендиол-11 $\beta$ ,21-она-3 при обработке этилоксалатом и метанольным р-ром  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в *трет*-бутаноле дал натрийенолят 2-этоксиксалил- $\Delta^{4,17(20)}$ -цис-прегнадиендиол-11 $\beta$ ,21-она-3 (I), подкислением которого получен свободный кетон (Ia), т. пл.  $80-100^\circ$ . Обработка I или Ia  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в ацетоне, а затем  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  привела к 2-метил- $\Delta^{4,17(20)}$ -цис-прегнадиендиол-11 $\beta$ ,21-ону-3, (II), т. пл.  $162,5-164^\circ$ ; 21-ацетат II (IIa), т. пл.  $182,5-184^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 145^\circ$ . Общий выход IIa 33%. Окислением IIa с помощью фенилдиозоацетата и  $\text{OsO}_4$  получены 21-ацетат 2-метил- $\Delta^4$ -прегнентриол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -21-диона-3,20 (III), т. пл.  $133-135^\circ$ ,  $171-171,5^\circ$ ,  $197-199^\circ$  (модификации),  $[\alpha]^{25}_D + 164^\circ$ , и 21-ацетат 2-метил- $\Delta^4$ -прегнентетраол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20 $\alpha$ ,21-она-3 (IV), т. пл.  $215-218,5^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 67^\circ$  (диоксан). Окисление IV  $\text{HJO}_4$  позволило получить 2-метил- $\Delta^4$ -андростендиол-11 $\beta$ -дион-3,17, т. пл.  $206-208^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 220^\circ$ . При омылении  $\text{KHCO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  III дал 2-метил- $\Delta^4$ -прегнентриол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-дион-3,20, т. пл.  $237-238^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 185^\circ$  (сп.). Окислением III N-бромацетидом в *трет*-бутаноле и пиридине был получен 21-ацетат 2-метил- $\Delta^4$ -прегнентриол-17 $\alpha$ ,21-трион-3,11,20, выход 72%, т. пл.  $205-209^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 170^\circ$  (ацетон). Дегидратацией III с  $\text{SOCl}_2$  в пиридине получен

21-ацетат 2-метил- $\Delta^{4,9(11)}$ -прегнадиендиол-17 $\alpha$ , 21-дион-3,20, т. пл.  $220-223^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 138^\circ$ , который обработкой N-бромацетидом и *трет*-бутанолом с  $\text{HClO}_4$  был превращен в 21-ацетат 9 $\alpha$ -бромо-2-метил- $\Delta^4$ -прегнентриол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-дион-3,20 (V), т. пл.  $125-130^\circ$  (разл.),  $[\alpha]^{25}_D + 146^\circ$ , а при действии на V  $\text{CH}_3\text{COOK}$  в ацетоне образовался 21-ацетат 9 $\beta$ ,11 $\beta$ -окиси 2-метил- $\Delta^4$ -прегнентриол-17 $\alpha$ ,21-дион-3,20 (VI), выход 75%, т. пл.  $185-188^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 49^\circ$ . Присоединяя HF, VI дал 21-ацетат 9 $\alpha$ -фтор-2-метил- $\Delta^4$ -прегнентриол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-дион-3,20 (VII), выход 40%, т. пл.  $236-238^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 167^\circ$  (диоксан), омыленный  $\text{KHCO}_3$  в 9 $\alpha$ -фтор-2-метил- $\Delta^4$ -прегнентриол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-дион-3,20, т. пл.  $250-253^\circ$  (разл.). Окислением VII  $\text{CrO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  привело к 21-ацетату 9 $\alpha$ -фтор-2-метил- $\Delta^4$ -прегнентриол-17 $\alpha$ ,21-трион-3,11,20, т. пл.  $227-229^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 167^\circ$  (диоксан). Алкилированием Ia  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , омылением и ацетилированием был получен 21-ацетат 2-этил- $\Delta^{4,17(20)}$ -прегнадиендиол-11 $\beta$ ,21-она-3, выход 9%, т. пл.  $149-151^\circ$ , окисленный  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{OsO}_4$  в 21-ацетат 2-этил- $\Delta^4$ -прегнентриол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -21-диона-3,20, т. пл.  $160-168^\circ$  (сольват с  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Биологич. испытания показали, что в гликогенном обмене III в 10 раз, а VII в 38 раз более активны, чем гидрокортизон, при высокой активности в солевом обмене. Все  $[\alpha]^{25}_D$ , кроме отмеченных, определены в  $\text{CHCl}_3$ ; в статье даются спектральные характеристики веществ. Сообщение II см. РЖХИМ, 1956, 47089.

А. К. 71809. 12  $\alpha$ -галоидопроизводные 11  $\beta$ -оксипрегестерона. Херц, Фрид, Сабо (12  $\alpha$ -halo derivatives of 11  $\beta$ -hydroxypregesterone. Herz Josef E., Fried Josef, Sabo Emily F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 2017-2018 (англ.).

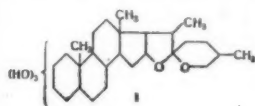
Выведено предположение, что атом галоида у 9 $\alpha$ -галоид-11 $\beta$ -окси- или 11-кетопроизводных прегнана способствует увеличению адренкортикоидной активности этих соединений благодаря влиянию на соседнюю ОН-или СО-группу. Для подтверждения этой точки зрения синтезированы 12 $\alpha$ -галоидопроизводные 11 $\beta$ -оксипрегестерона и определена их физиологич. активность. 11-дегидропрегестерон обрабатывают N-бромацетидом и хлорной к-той в диоксане, получают 12 $\alpha$ -бром- $\Delta^4$ -прегнениол-11 $\beta$ -дион-3,20 (I), т. пл.  $220-222^\circ$  (разл.),  $[\alpha]^{25}_D + 128^\circ$  (с 0,39). I с  $\text{CH}_3\text{COOK}$  в спирте дает 11, 12  $\beta$ -оксис  $\Delta^{4,11}$ -прегнадиендиона-3,20 (II), т. пл.  $169-170^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 203^\circ$  (с 0,81). При действии HCl на II в водно-диоксановом р-ре получают 12 $\alpha$ -хлор- $\Delta^4$ -прегнениол-11 $\beta$ -дион-3,20 (III), т. пл.  $233-234^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 162^\circ$  (с 0,60). Из 12 $\alpha$ -бромпрегнениол-11 $\beta$ -диона-3,20, т. пл.  $251-252^\circ$  (разл.),  $[\alpha]^{25}_D + 76^\circ$  (с 0,37; диоксан), при действии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают 11,12 $\beta$ -оксис  $\Delta^{4,11}$ -прегненидиона-3,20, т. пл.  $139-140^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 89^\circ$  (с 0,38),  $\lambda_{\text{макс}}$  4,86, 5,88 м, которая указанным выше способом превращена в 12 $\alpha$ -хлорпрегнениол-11 $\beta$ -дион-3,20 (IV), т. пл.  $241-244^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 80^\circ$  (с 0,31). Последний бромруют в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , получают 12 $\alpha$ -хлор-4 $\beta$ -бромпрегнениол-11 $\beta$ -дион-3,20 (V), т. пл.  $184-186^\circ$  (разл.),  $[\alpha]^{25}_D + 100^\circ$  (с 0,50), дегидробромированием которого нагреванием с LiCl в диметилформамиде получен III. Обрабатывают II HF в  $\text{CHCl}_3$ , содержащем 5% спирта при  $0^\circ$ , получают 12 $\alpha$ -фтор- $\Delta^4$ -прегнениол-11 $\beta$ -дион-3,20 (VI), т. пл.  $182-183^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 193^\circ$  (с 0,47). При окислении VI  $\text{CrO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают 12 $\alpha$ -фтор- $\Delta^4$ -прегнентрион-3,11,20, т. пл.  $147-148^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D + 271^\circ$  (с 0,35). Физиологич. активность определения по тесту отложения гликогена в печени (на крысах) составляет (ацетат кортизона равен 1): для I 0,25-0,35, III 0,5-0,6 и VI 0,6-0,9. Приведены данные УФ-спектров для I-III, VI, VII и ИК-спектров для I-VII.  $[\alpha]^{25}_D$  измерены в  $\text{CHCl}_3$ .

Э. М. 71810. Стероиды. II. Токорогенин — новый сапогенин, изолированный из *Dioscorea tokoro*. Нисикава,



Морита, Хативара, Иноуэ (ステロイドの研究. 第2報. オニドコロの新サポゲニン «トコロゲニン» について. 西川正元, 森田桂, 萩原一, 井上道隆). 薬学雑誌, Якугаку засси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 11, 1164—1167 (япон.; рез. англ.)

Из растения *Dioscorea tokoro* Makino, кроме диосгенина выделено небольшое кол-во неизвестного сапониена, названного токорогенином (I), т. пл. 266°,  $[\alpha]_D^{20}$  —49,6° (сп.), изучены его р-ции и показано, что он относится к неизвестному до сих пор изо-типу триоксистероидных сапониенов. При ацетилировании I дает триацетат,



т. пл. 255°,  $[\alpha]_D^{20}$  —8,2°, который при нагревании с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  при 200° дает ацетат  $\psi$ -токорогенина (II). Омылением II получен  $\psi$ -токорогенин, т. пл. 225—227°, который при обработке HCl обратно превращается в I. При окислении II с  $\text{CrO}_3$  и последующем омылении (KOH) и ацетилировании выделен триацетат  $\Delta^{16}$ -прегнентриолона-20, т. пл. 210—212°,  $\lambda_{\text{макс}}$  240 мк (lg  $\epsilon$  4,05; сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 19356. С. А.

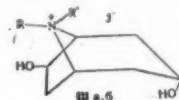
71811. Об алкалоидах *Veratrum*. Сообщение 10. О вератробазине. Штоль, Штауффахер, Зебек (Über Veratrobasin. 10 Mitteilung über Veratrum-Alkaloide. Stoll A., Stauffacher D., Seebeck E.), Helv. Chim. acta, 1955, 38, № 7, 1964—1976 (нем.)

Подтверждена ф-ла вератробазина (I) (J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4728). I содержит двутривичную  $\alpha$ -гликольную группу ( $\alpha$ -ГГ) с группой  $\text{CH}_2$  в  $\alpha$ -положении, третичный OH в содержащем две двойные связи шестичленном цикле, N— $\text{CH}_3$  и третичный атом N. При ацетилировании I  $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{O}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (20°) или  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  при 100° получен диацетилвератробазин (II). При омылении II р-ром NaOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при кипении получен I; после частичного омыления II получен моноацетилвератробазин (III). При окислении II и III расходуется 1 моль  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ , что указывает на присутствие  $\alpha$ -ГГ в I. Это подтверждается также образованием ацетилового производного (IV). При бензоилировании I получен монобензоилвератробазин (V), после ацетилирования которого образуется бензоилацетилвератробазин (VI). Омыление VI рассчитанным кол-вом NaOH дает V. При окислении по Оппенгауэру I ацетоном в  $\text{C}_6\text{H}_6$  получен  $\alpha$ -кетол  $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{N}$  (VII), отсюда одна из OH-групп  $\alpha$ -ГГ является вторичной. VII образуется в результате конденсации продукта окисления с ацетоном. Следовательно, в I содержится  $\text{CH}_2$ -группа в  $\alpha$ -положении к  $\alpha$ -ГГ VII реагирует с хлористым трифенилтетразолием, что указывает на наличие вторичного OH в  $\alpha$ -кетольной группе в VII (РЖХим, 1956, 58166). В спектре VII  $\lambda_{\text{макс}}$  (в сп.) 239 мк (lg  $\epsilon$  4,2) и  $\nu$  1672  $\text{cm}^{-1}$  указывают на  $\alpha$ ,  $\beta$ -насыщ. кетогруппу. При окислении по Оппенгауэру из III получен моноацетил- $\alpha$ -кетол (VIII). ИК-спектры II, V, VI, VII и VIII указывают на наличие в I еще одной, по-видимому, третичной OH-группы (полоса 3400  $\text{cm}^{-1}$ ). При дегидратации I щавелевой к-той происходит ароматизация одного цикла и образование ангидродиацетилвератробазина (IX), что указывает на наличие в I шестичленного цикла с двумя двойными неконъюгированными связями. Приведены кривые ИК-спектров I, VII, IX. Измельченные корни *Veratrum album*, смоченные 10%-ным р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , экстрагировали  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Экстракт извлекали 5%-ным р-ром винной к-ты. Из водн. р-ра при подщелачивании  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  получена сумма алкалоидов (1,2%). Были отделены слабые основания, затем выделены нервин и рубинервин и далее был получен I в виде сульфата. Сульфат I, т. пл. 250—253° (разл.; из 50%-ного сп.),  $[\alpha]_D^{20}$  —175° (с 0,22; 75%-ного сп.). I.  $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{N}$ , выход 0,022%,

т. пл. 285—288° (разл. от 270°).  $[\alpha]_D^{20}$  —126° (с 0,65;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ), —76,6° (с 0,58; сп.). II, т. пл. 208—210° (из эф.),  $[\alpha]_D^{20}$  —77° (с 0,46;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ), —32° (с 0,43; сп.). Из 200 мг II в 8 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2,1 мл 0,2 н. NaOH (20 час. при 0°) получено 140 мг III, т. пл. 238—240° (из ацетона-эф.),  $[\alpha]_D^{20}$  —75° (с 0,31;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ), —30° (с 0,30; сп.). Р-р 100 мг I в 3 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 0,7 мл конц. HCl упаривали в вакууме до объема 2 мл, прибавляли 20 мл ацетона, нагревали 5 мин. до кипения, упаривали в вакууме; выделено 27 мг IV, т. пл. 202—203° (из эф.). V, т. пл. 230—235° (разл.; из эф.),  $[\alpha]_D^{20}$  —54° (с 0,98;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ), —25° (с 0,51; сп.). VI, т. пл. 228—231° (из эф.),  $[\alpha]_D^{20}$  —17° (с 0,18; сп.). VII, т. пл. 257—259° (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ -гексан),  $[\alpha]_D^{20}$  +80° (с 0,81; сп.). VIII  $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{O}_4\text{N}$ , т. пл. 267—269°,  $[\alpha]_D^{20}$  +95° (с 0,18; сп.). К р-ру 200 мг I в 3 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  прибавили 200 мг безводн.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4$ , после нагревания 30 мин. при 100° прибавили еще 200 мг к-ты и нагревали еще 1 час. Получено 51 мг IX.  $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{N}$ , т. пл. 206—208° (из эф.),  $[\alpha]_D^{20}$  +34° (с 0,40; сп.). Сообщение 9 см. РЖХим, 1955, 26319. Т. П.

71812. Стереохимия тропановых алкалоидов. Часть VI. Конфигурация при атоме азота в тропандиоле-3 $\alpha$ , 6 $\beta$ , осцине и их четвертичных солях. Фодор, Тот, Винце (The stereochemistry of the tropane alkaloids. Part VI. The configuration of the nitrogen atom in tropane-3 $\alpha$ , 6 $\beta$ -diol, oscine, and the derived quaternary salts. Fodor Gábor, Tóth József, Vincze Irén), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3504—3510 (англ.)

Алкилирование ( $\pm$ )-тропандиола-3 $\alpha$ , 6 $\beta$  (I) с помощью  $\text{JCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (II) приводит к образованию ( $\pm$ )-Nb-карбозтоксиметил-3  $\alpha$ , 6 $\beta$ -диокситропаниумиодида (IIIa)  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCCH}_2$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ , который легко превращается в соответствующий лактон (IV). ( $\pm$ )-Нортропандиол-3  $\alpha$ , 6 $\beta$  (V) при алкилировании I и затем  $\text{CH}_3\text{J}$  дает N-эпимерный Na-карбозтоксиметил-3 $\alpha$ , 6 $\beta$ -диокситропаниумиодида (IIIb)  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCCH}_2$ , не способный к лактонизации. Эти факты указывают на фиксированное положение  $\text{CH}_2$ -группы при N-атоме в I. Ориентация заместителя в I и в аналогичных в-вах в направлении пиперидинового цикла обусловлена деформацией пирролидинового ядра и стабилизирована водородной связью между N-и HO-группой при C<sub>6</sub>. В ( $\pm$ )-осцине (VI) и норосцине (VII) эфирная связь уменьшает деформацию пирролидинового цикла и заместитель при N-атоме фиксирован в пространстве менее жестко, вследствие чего VII при алкилировании II и  $\text{CH}_3\text{J}$  дает оба N-эпимера. 7,5 мл II в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют к 5 г I в 30 мл сухого спирта, смесь нагревают 14 час., получают 4,6 г IV, т. пл. 259° (из сп.), и 2,2 г IIIa, двойная, т. пл. 151 и 259° (из сп.). 0,43 г IIIa, 10 мл спирта (4 часа кипения) получают 0,29 г IV. 19 г I и 160 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2$  (3 часа кипения) получают 25,9 г диацетата I (VIII),  $m^{23,3D}$  1,4744; пикрат, т. пл. 174—175° (из сп.). 20 г тщательно высушенного BrCN в 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют по каплям за 1 час к 25,6 г VIII в 100 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  при 65—70°, перемешивают 3 часа при 65—70°, получают 3,55 г бромметилата VIII, т. пл. 275° (из абс. сп.), и 22,3 г диацетата ( $\pm$ )-N-цианнортропандиола-3 $\alpha$ , 6 $\beta$ , т. пл. 112—113° (из этилацетата-бзл.). 21 г последнего и 210 мл 10%-ного NaOH, 12 час. при 100°,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  извлекают 6,7 г V, т. пл. 203—204° (из абс. сп.). 0,54 г II в 2 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют к 1,3 г V в смеси 6 мл абс. спирта, 7 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 7 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , через 2 дня р-ритель удаляют в вакууме, выделяют 1,09 г подгидрата V, т. пл. 220° (из сп.), из маточного р-ра при добавлении спирт. р-ра HCl получают хлоргидрат Na-карбозтоксиметилнортропандиола-3 $\alpha$ , 6 $\beta$  (IX — основание), выход 1,37 г, т. пл. 175—176° (разл., из сп.); IX, т. пл. 106—107° (из сп.). 0,4 г хлоргидрата IX, 5 мл HCl (к-та) 5 час. при 100° по-



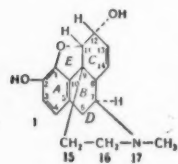
лучают хлоргидрат соответствующей к-ты, выход 62%, т. пл. 190° (разл., из сп.-эф., 1:4). IX с  $\text{CH}_3\text{J}$  (3 дня) дает IIIб, т. пл. 194° (разл., из сп.). IIIб обработкой водн.  $\text{Ag}_2\text{O}$  переводит в соответствующий бетанин, выход 90%, т. пл. 270° (разл., из абс. сп.). Последний с конц.  $\text{HJ}$  дает ( $\pm$ )-Na-карбоксиметил-3 $\alpha$ ,6 $\beta$ -диокситропаниумиодид, т. пл. 202° (разл., из абс. сп.), 3,1 г VI, 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 30 мл  $\text{CH}_2\text{COCl}_2$ , 3 часа при 75°, выход хлоргидрата ацетата VI 3,3 г, т. пл. 199—201°; основание (X — масло). X обрабатывают II, выход лактона ( $\pm$ )-Nb-карбоксиметилосциниумиодида (XI) 81%, т. пл. 246° (разл., из сп.). 15,8 г X и 17 г  $\text{BrCN}$  дают 10,7 г ацетата ( $\pm$ )-N-цианиноросцина (XII), т. пл. 91° (из абс. сп.). 9,7 г XII нагревают 12 час. при 100° с 100 мл 10%-ного  $\text{NaOH}$ , получают 4,82 г VII, т. пл. 204—205° (из хлф.-петр. эф.). К 2,82 г VII в 5 мл абс. спирта и 10 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют 2,14 г II в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , через 12 час. отделяют 2,42 г подгидрата VII, т. пл. 298° (разл.); к фильтрату добавляют 10 мл  $\text{CH}_3\text{J}$ , через 2 дня получают 0,42 г XI; из маточного р-ра выделяют 0,23 г ( $\pm$ )-Na-карбоэтоксиметилосциниумиодида (XIII), т. пл. 181° (разл., из сп.). XIII с водн.  $\text{Ag}_2\text{O}$  дает соответствующий бетанин, т. пл. 295° (разл., из абс. сп.), который действием  $\text{HJ}$  переводит в ( $\pm$ )-Na-карбоксиметилосциниумиодид, т. пл. 179° (разл., из абс. сп.). Из 3,94 г VII и 3 г II аналогично хлоргидрату IX получено 2,51 г хлоргидрата ( $\pm$ )-N-карбоэтоксиметилноросцина (XIV), т. пл. 205° (разл., из абс. сп.). 1,16 г XIV с 10 мл конц.  $\text{HCl}$  дают 0,95 г соответствующего лактона, т. пл. 276° (разл., из абс. сп.). 1,3 г XIV обрабатывают 5,25 мл 2,17%-ного спирт. р-ра  $\text{NaOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и затем 5 мл  $\text{CH}_3\text{J}$ , получают 0,1 г XIII и 0,8 г XI. Смесь 0,7 г VII и 0,75 г  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  упаривают досуха в вакууме, получают 1,1 г соответствующего оксазина, т. пл. 183° (из сухого бзл.). Аналогично из 0,7 г VII и 0,75 г пипероналя получено 0,55 г оксазина, т. пл. 145—146° (из бзл.). Часть V см. РЖХим, 1956, 61653. Е. Ц.

71813. Алкалоиды мотыльковых. XXII. Пузиллин, его идентичность с  $\beta$ -изоспартеином. Гринхалл, Марион (The papilionaceous alkaloids. XXII. Pusilline; its identity with  $\beta$ -isopartaine. Greenhalgh R., Marion Léo, Canad. J. Chem., 1956, 34, № 4, 456—458 (англ.).

Установлено, что I-пузиллин (I) (J. Organ. Chem., 1948, 13, 780) идентичен с  $\beta$ -изоспартеином (II). Это подтверждено также получением  $d$ -спартеина (III) из I в результате р-ций окисления  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и последующего гидрирования подобно тому, как это было проведено ранее со II. Авторы указывают, что при этом ранее из II был получен не I-спартеин, а III (РЖХим, 1953, 3120). Из продуктов окисления I  $\text{KMnO}_4$  в водн. р-ре выделено в-во с т. пл. 170—171°, идентичное гидрату 10,17-диоксо- $\beta$ -изоспартеина (IV), полученному Кармаком. Кроме того, выделено в-во с т. пл. 154—155°, по-видимому, безводн. IV. Сообщение 21 см. РЖХим, 1956, 39700. А. Л.

71814. О графической формуле морфина и рациональной номенклатуре производных морфина. Расмуссен, Бергер (On the graphic formula of morphine and a rational nomenclature of morphine derivatives. Rasmussen H., Baggesgaard, Berger Jorgen, Bull. Narcotics, 1955, 7, № 3—4, 30—32 (англ.).

Авторы предлагают ввести новое графич. изображение ф-лы морфина (I) и его производных. При этом I рассматривается как производное фенантрена и фенантреновая часть ф-лы изображается и нумеруется по способу, принятому в химии стероидов. Для указания конфигурацию применяются жирные и пунктирные линии. Ядром I является эпо-



зания на стереохим. конфигурацию применяются жирные и пунктирные линии. Ядром I является эпо-

ксиморфинан. Предлагается создать рац. номенклатуру для всей группы производных I, применяя общепринятые префиксы и суффиксы. Приведены рац. наименования для 25 в-в группы I. Напр., морфин — 2,12-диокси-N-метил-1,11-эпоксиморфинен-13; кодин — 2-метокси-12-окси-N-метил-1,11-эпоксиморфинен-13; тебалин — 2,12-диметокси-N-метил-1,11-эпоксиморфинен-12, 14. Приведена таблица для перевода стероидной нумерации производных I в нумерацию других систем. А. Л.

71815. 10-оксиморфин. Рапорпорт, Масамуне (10-Hydroxymorphine. Rapoport Henry, Masamune Satoru, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6359—6361 (англ.).

Метод окисления  $\text{CrO}_3$  (см. РЖХим, 1955, 26332; 1956, 47104), применен авторами к O<sup>3</sup>-аллилморфину (I), неопину (II),  $\Delta^7$ -дезоксикодину (III) и тебану (IV). Для получения I использован известный способ (Földi Z., Ber., 1920, 53, 1839); продукт р-ции выделен хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при вымывании смесью  $\text{CHCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$  (1:1); выход I 90%,  $[\alpha]^{21}_D - 117^\circ$  (с 1,4; сп.). 12,7 г I окислены упомянутым выше методом. Остаток (8,2 г) после извлечения  $\text{CHCl}_3$  и упаривания хроматографирован на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CHCl}_3$  (7:3); при вымывании смесью в соотношении до 1:1 выделено обратно 3,6 г I; вымыванием  $\text{CHCl}_3$  получен O<sup>3</sup>-аллил-10-оксиморфин (V), выход 1,3 г, т. пл. 137,5—139° (из этилацетата и после возгонки 120°/10  $\mu$ ),  $[\alpha]^{22}_D - 100^\circ$  (с 0,85; сп.). 700 мг V в 30 мл жидкого  $\text{NH}_3$  обработаны 230 мг Na, через 10 мин. добавлено 0,7 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и р-р упарен в токе  $\text{N}_2$  и затем в вакууме. По растворении остатка в 1,8 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , доведения pH до 8,3 и охлаждении получено в-во, из которого после экстракции ацетоном, и упаривания и экстракции 300 мл 50%-ного спирта получено 490 мг неочищ. 10-оксиморфина (VI). 1 г неочищ. VI в 35 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 5 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  нагревали 7 час. при 100°. Продукт р-ции хроматографировали на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при вымывании смесью  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CHCl}_3$  (8:2 и 1:1) получено 1,16 г триацетил-10-оксиморфина (VII), т. пл. 186—187° (из этилацетата),  $[\alpha]^{22}_D - 86,8^\circ$  (с 0,93; сп.). Р-р VII в 0,5 н.  $\text{NaOH}$  в 50%-ном спирте кипятили в атмосфере  $\text{N}_2$  ~ 16 час. После упаривания и доведения pH до 8,3 получен VI, т. размягч. 230—240°, т. разл. 325°,  $[\alpha]^{22}_D - 94,5^\circ$  (с 0,69; 2н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ),  $pK_1$  7,13 и  $pK_2$  9,06. После окисления тем же методом 20 г II выделено обратно 12,5 г II и получено 2,1 г 10-оксинеопина, т. пл. 204—205° (из ацетона и после возгонки при 170°/10  $\mu$ ),  $[\alpha]^{23}_D - 8,4^\circ$  (с 0,9; сп.). Из 14,2 г III получено обратно 5,1 г III и 3,8 г 10-окси- $\Delta^7$ -дезоксикодина; т. пл. 144,5—145,5° (из этилацетата и после возгонки при 125°/20  $\mu$ ),  $[\alpha]^{21}_D - 67,1^\circ$  (с 0,63; сп.). Из 10,4 г IV получено 2,5 г 14-окси Кодеина, т. пл. 273—274° (из хлф.-сп.),  $[\alpha]^{22}_D - 110^\circ$  (с 0,81; 10%-ный р-р уксусной к-ты). А. Л.

71816. Четвертичные хлориды и ацетата атизина. Пеллетьер, Джейкобс (The quaternary chlorides and acetates of atisine. Pelletier S. William, Jacobs Walter A.), Chemistry and Industry 1955, № 43, 1385—1387 (англ.).

Установлено, что в гидроксильных р-рителях атизин (I) и изоатицин (II) существуют в форме четвертичных оснований (III) и (IV). Под влиянием стерич. факторов в случае I равновесие почти полностью смещено в сторону III, а в случае II в значительной степени в сторону II. Хлоргидраты I и II имеют строение хлоридов четвертичных оснований III и IV, что подтверждается наличием полос 1680  $\text{cm}^{-1}$  и соответственно 1692  $\text{cm}^{-1}$  в их ИК-спектрах (группа  $>\text{C}=\text{N}^+<$ ). При нагревании хлоргидрата I с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  образуется хлорид диацетата (V), т. пл. 243—245°,  $[\alpha]^{20}_D - 17^\circ$  (сп.). При действии на V охлаж-





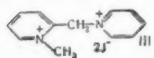
Ицуу кэнкюдзё кэмпо, Annual Rept ITSUU Lab., 1955, № 6, 26—29 (япон.), 63—66 (англ.)

Из сиропобразных оснований, полученных из корней *Stemona tuerosa* L., выделены алкалоиды туберостемонин (I) и оксотуберостемонин (II). Хроматографич. разделение оставшихся в-в не дало кристаллизующихся оснований или их солей. УФ-спектры I и II (приведены кривые) показывают интенсивное поглощение у II, соответствующее  $\alpha, \beta$ -ненасыщ. карбонилу, а I — отсутствие специфичных линий. При дегидрировании I (3 г) с Pd/асбестом (0,8 г, 270°, 2,5 часа, в токе  $N_2$ ) получены, кроме нейтр. в-ва (III), т. пл. 133—135° (0,38 г), еще новые в-ва с т. пл. 218—226° и т. пл. 226—236°; остаток не давал кристаллизующихся солей и комплекса с тринитробензолом. Элементарный анализ по Сакамото — Хираи соответствует для III формуле  $C_{21}H_{27}ON$ , а не  $C_{19}H_{25}ON$  (РЖХим, 1956, 68482); пикрат III, т. пл. 144—145°, 5,2 кг растертых корней *S. tuberosa* экстрагируют  $CH_3OH$ , слегка подогревая. Экстракт упаривают до ~3,4 кг, растворяют в подкисленной воде, удаляют маслянистые и кислые в-ва встряхиванием с эфиром. Водн. р-р подщелачивают  $NH_3$  и выпавшие основания растворяют в эфире. Этот р-р промывают 5%-ным  $NaOH$ , высушивают  $K_2CO_3$  и выпаривают, выход сиропобразных оснований 96,45 г. При добавлении  $CH_3OH$  кристаллизуется I, выход 32,53 г (0,63%). Маточный р-р подкисляют 60%-ной  $HClO_4$  при 0°, перхлорат отфильтровывают. Фильтрат подщелачивают  $NH_3$  и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают 5%-ным  $NaOH$  и водой, выпавший II растворяют в 150 мл 1%-ной  $HCl$ , фильтруют, подщелачивают  $NH_3$ , осаждают эфиром, выход 0,77 г, т. пл. 219—220° (из  $CH_3OH$ ),  $C_{22}H_{29}O_3N$ . Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 68482.

Л. Ш. 71821. Синтетический подход к алкалоидам ипекакуаны.

I. Новый синтез пиридинон-2. Берсон, Коэн (Synthetic approaches to ipecac alkaloids. I. A new synthesis of 2-pyridones. Berson Jerome A., Cohen Theodore, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 416—418 (англ.).

Разработан новый метод синтеза пиридинон-2, основанный на взаимодействии четвертичных солей  $\alpha$ -пикопина (I) или его производных с  $J_2$  и пиридином (II) и последующем гидролизе образующихся двойных солей. Иодметилат I превращен через промежуточный диодид (III) в 1-метилпиридон-2 (IV); бромистый 1-(2-фенилэтил)-2-метилпиридин (V) в 1-(2-фенилэтил)-пиридон-2 (VI); бромистый 1-(2-фенилэтил)-2-метил-5-этилпиридин (VII) — в 1-(2-фенилэтил)-5-этилпиридон-2 (VIII).



Предложенный метод дает возможность вводить пиридиновый кислот в пара-положение к С-алкильной группе, что важно для получения промежуточных продуктов синтеза алкалоида эметина. Попытка циклизации VIII под действием  $POCl_3$  не удалась, вместо ожидаемой соли хинолизиния была получена соль 1-(2-фенилэтил)-2-хлорпиридиния (IX). Р-р 0,0161 моля иодметилата I и 0,0161 моля  $J_2$  в 60 мл II нагревают на кипящей водяной бане 3,25 часа, осадок отфильтровывают и растворяют в разб.  $C_2H_5OH$ , прибавлением к р-ру этилацетата осаждают III, выход 73%, т. пл. 188—189° (разл., из водн.  $CH_3OH$ -из- $C_2H_5OH$ ). Р-р 1,08 г III в 5 мл воды обрабатывают 0,6 н.  $NaOH$ , появляется быстро исчезающее кровавокрасное окрашивание (связанное, по-видимому, с образованием соответствующего III ангидрооснования). После прибавления 20 мл  $NaOH$  из р-ра немедленно экстрагируют  $CHCl_3$  (10×4 мл) IV, выход 71%; пикрат IV, т. пл. 140,5—142,2°. Смесь 2,78 г V, 2,54 г  $J_2$  и 30 мл II нагревают 3 часа при 100°, отгоняют избыток II, остаток растворяют в 30 мл воды, промывают эфиром от  $J_2$ , обрабатывают 10 мл 2 н.  $NaOH$ , оставляют на ночь при охлаждении, фильтруют; фильтрат экстрагируют  $CHCl_3$ ;  $CHCl_3$  отгоняют; остаток экстрагируют кипящим эфиром (4×20 мл); экстракт упари-

вают до малого объема и прибавлением лигроида осаждают VI, выход 45%, т. пл. 104—105°. Аналогично из 6,18 г VII, 7,62 г  $J_2$  и 45 мл II получают VIII; остаток после отгонки  $CHCl_3$  разгоняют на колонке, выход VIII 44%, т. кип. 192—195°/4 мм; т. пл. 56—57° (после хроматографирования на  $Al_2O_3$  и перекристаллизации из гексана); пикрат VIII, т. пл. 105—106° (из бал.-лигр.). Смесь 0,39 г VIII, 5 мл  $POCl_3$  и 10 мл  $C_6H_6$  кипятят 2 часа, избыток  $POCl_3$  и  $C_6H_6$  отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 6 мл ледяной воды, р-р промывают эфиром и насыщают кристалл.  $KJ$ , получают иодид IX, выход 84%, т. пл. 169—171°. Кипячением иодида IX с 2 г  $AgCl$  в 50 мл  $C_2H_5OH$  в течение 45 мин. получают хлорид IX, т. пл. 171—172° (из  $iso$ - $C_3H_7OH$ -этилацетата).

Л. Н. 71822. Синтез некоторых производных алкалоидов. VIII. Дубравкова, Ежо, Шефчович, Вотчик (Synthese některých derivátů alkaloidů (VIII). Důbravková L., Ježo I., Šeřčovič P., Votický Z., Chem. zvesti, 1956, 10, № 3, 156—161 (словац.; рез. русс., нем.).

Описан синтез модельных в-в для синтеза эметина: 2-(3',4'-диметоксифенил)-4-метилпиперидина (I) и 2-метил-4-кето-8,9-(3',4'-диметоксифено)-хинолизидина (II), 53,5 г ангидрида 2-метилглутаровой к-ты (III) и 20,2 мл абс.  $CH_3OH$  нагревают 35 мин. на водяной бане,  $CH_3OH$  отгоняют в вакууме, к остатку прибавляют 60,5 мл  $SOCl_2$  и нагревают 3 часа при 30—40°. После отгонки  $SOCl_2$  выделяют  $\beta$ -метил- $\gamma$ -карбометоксибутирилхлорид (IV), выход 89%, т. кип. 96°/11 мм. К 63,5 г вератрола в 100 мл  $C_6H_5NO_2$  при -15° прибавляют 144 г безводн.  $AlCl_3$  (т-ра не выше -10°), по каплям прибавляют 51,2 г III в 50 мл  $C_6H_5NO_2$  (т-ра -5°), смесь выдерживают 24 часа при ~20°, подкисляют  $HCl$ , отделяют  $C_6H_5NO_2$ , водн. слой экстрагируют  $C_6H_5NO_2$  и трижды  $CHCl_3$ , экстракт промывают 10%-ной содой, подкисляют и после отгонки  $CHCl_3$  выделяют  $\beta$ -метил- $\gamma$ -(3,4-диметил-оксифеноил)-масляную к-ту (V), выход 56%, т. пл. 111,5—112,5° (из воды). К 55 г вератрола в 100 мл  $C_6H_5NO_2$  при -15° добавляют 106 г безводн.  $AlCl_3$  (<-10°), затем по каплям добавляют 66 г IV в 100 мл  $C_6H_5NO_2$  (<-5°), смесь выдерживают 12 час. при ~20°, подкисляют  $HCl$ , отделяют  $C_6H_5NO_2$ , водн. слой экстрагируют  $CHCl_3$ , экстракт промывают содой, водой, сушат и выделяют метиловый эфир V (VI), выход 67,5%, т. кип. 180—182°/0,5 мм. VI можно получить прямой этерификацией 26,6 г V, выход 86%. В 400 мл абс. спирта, насыщ. при -5°  $NH_3$ , вносят 10 г скелетного Ni и 60 г VI, смесь гидрируют 8 час. при 150° и начальном давлении 120 ат, упаривают в вакууме и выделяют 2-(3',4'-диметоксифенил)-4-метил-6-кетопиперидин (VII), выход 48,5%, т. пл. 139—140° (из сп.). К 10,3 г  $LiAlH_4$  в 500 мл абс. эфира по каплям прибавляют 20,3 г VII в 200 мл абс. эфира, смесь нагревают 2 часа, избыток  $LiAlH_4$  разлагают водой, сильно подщелачивают 50%-ным  $NaOH$ , эфирный слой сушат над  $KOH$ , после отгонки эфира выделяют I, выход 65%, т. пл. 52—53° (из эф.); I-HCl, выход 62,5%, т. пл. 201—202° (из сп.); I-0,5  $H_2PtCl_6$ , т. пл. 195° (из сп.). К 36,2 г гомовератриламины в 350 мл абс.  $C_6H_6$  по каплям прибавляют 17,85 г IV в 100 мл абс.  $C_6H_6$ , затем смесь нагревают 1 час на водяной бане, добавляют 400 мл воды и отгоняют  $C_6H_6$ . Остаток экстрагируют эфиром, экстракт промывают 5%-ной содой, отгоняют эфир и выделяют  $\beta$ -метил- $\gamma$ -карбометокси-N-гомовератрилбутирамид (VIII), выход 63%, т. кип. 230—233°/0,05 мм, т. пл. 118—119° (из ксилола). К 13 г VIII в 400 мл кипящего толуола двумя порциями 30 мин. прибавляют 25,6 г  $P_2O_5$ , кипятят 2 часа, отгоняют толуол, остаток растворяют в ледяной воде, слегка подщелачивают содой, экстрагируют  $CHCl_3$  и из экстракта перегонкой выделяют 1-( $\beta$ -метил- $\gamma$ -карбометоксипропил)-3,4-дигидро-6,7-диметоксинизохинолин (IX), выход 49%, т. кип. 215—218°/0,075 мм, т. пл. 98,5—99,5° (из эф. + петр. эф.); IX-0,5  $H_2PtCl_6$  (X), 161—162° (из сп.). 5,1 г X гидрируют в 100 мл воды + 1 мл конц.  $HCl$ , воду

выпар-  
лич.;  
т. пл.  
1956,  
71822,  
мо-  
ата-  
Soc.  
Из  
Лима,  
спирта  
спирта  
(высая  
р-рита  
т. пл.  
анали-  
не им  
220—  
полсж  
Вагне-  
фосфо-  
ная с  
 $H_2SO_4$   
с реак-  
ватое,  
кость  
ствую-  
71824.  
tetu  
(Nu-  
sint-  
indu-  
Обз-  
71825.  
у-ар-  
xyla-  
le у  
Cher-  
При-  
шение  
глута-  
3-мети-  
них 4  
действ-  
изомер-  
доказ-  
I. Дл-  
р-ция  
0,55 м-  
g-ато-  
прису-  
дают,  
органи-  
р-ром  
(114 г  
в Ста-  
моля  
струе  
моля  
40 мл  
остав-  
извле-  
II (R  
гексан-  
( $CH_3C$   
100°;  
с R =  
треют  
в стр-  
конц.  
спирта

выпаривают в вакууме досуха и выделяют **II**, выход кол-ч.: **II**·HCl, т. пл. 130° (из сп. + эф.); **II** 0,5 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, т. пл. 175—176° (из сп.). Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 43310.

**71823. Алкалоиды растения *Ismene amancae*. Каркамо-Маркес** (Alcaloides en el amancae (*Ismene amancae*). Gárgamo Márquez Victor), Bol. Soc. quim. Perú, 1955, 21, № 3, 141—142 (исп.).

Из луковичного растения *Ismene amancae* (провинция Лима, Перу) экстракцией листьев, цветков и луковиц абс. спиртом, HCl-водой, смесью CHCl<sub>3</sub>-изопропилового спирта (смесь **I**) с последующей многократной очисткой (высаждением NaOH, растворением в **I**, испарением р-рителя, растворением в HCl) выделен алкалоид (**II**), т. пл. 199—203°, мол. в. 246 (вычислен из данных анализа соли **II** с кремневольфрамовой к-той **III**, к-та), не имеет характерных линий поглощения в интервале 220—1000 мк. У хлоргидрата **II** резко выраженная положительная р-ция с **III**, с реактивами Магера, Вагнера, Краута, фосфорно-вольфрамовой к-той, нитрофосфорно-молибденовой к-той, AuCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>, отрицательная с пикриновой к-той, AuCl<sub>3</sub>, PtCl<sub>4</sub>; цветные р-ции: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—светло-коричневое окрашивание (при нагревании), с реактивом Фроде — синее, с реактивом Мекке — красноватое, с реактивом Маделена фиолетовый ореол, жидкость — оранжевая. Некоторые цветные р-ции свидетельствуют о восстановительных свойствах **II**. Л. П.

**71824. Новые направления в области природных и синтетических веществ кураеподобного действия. Бове** (Nuovi orientamenti nel campo dei curari naturali e di sintesi. Bove Danieli), Boll. scient. fac. chim. industr. Bologna, 1954, 12, № 4, 172—185 (итал.). Обзор. Библ. 35 назв. В. Ш.

**71825. Химия витамина А. XXVII. Декарбоксилирование γ-ариллиден-β-метилглутаконовых кислот. Коли, Нилан** (Chemistry of vitamin A. XXVII. The decarboxylation of γ-arylidene-β-methylglutaconic acids. Sawley John D., Nelan Donald R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 4130—4134 (англ.).

При декарбоксилировании вышеописанных (см. сообщение XXVI, РЖХим, 1956, 68484) γ-ариллиден-β-метилглутаконовых к-т (**I**) получены хорошие выходы 5-арил-3-метил-2 (транс), 4 (цис)-пентадиеновых к-т (**IIa**); у них 4-цис-связь сопряжена с арильной группой. При действии J<sub>2</sub> и света 6 к-т превращены в 2,4-ди-транс-изомеры (**IIb**); это, а также данные УФ-спектров, доказывает образование **IIa** при декарбоксилировании **I**. Для получения 2-цис-4-транс-изомеров (**IIb**) проведена р-ция Реформатского: 0,50 моля бензилдианетона и 0,55 моля Br·CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в 250 мл сухого C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> с 0,55 г-атома гранулированного Zn в 50 мл сухого C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, в присутствии кристалла J<sub>2</sub>. Р-р кипятят 15 мин., охлаждают, добавляют 200 мл 20%-ной CH<sub>3</sub>COOH и эфир; органич. слой промывают разб. CH<sub>3</sub>COOH, водой; р-ром NaHCO<sub>3</sub>, снова водой и сушат. Полученное масло (114 г) в 500 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> кипятят 40 мин. в приборе Дина в Старка с 2,38 г n-CH<sub>3</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N·H<sub>2</sub>O, выделено 0,40 моля воды. После удаления C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> эфир перегоняют в струе N<sub>2</sub>, выход 57%, т. кип. 160—163°/4 мм. 0,285 моля эфира в 280 мл спирта омывают 0,57 моля KOH 40 мл воды (~15 час., ~20°), нагревают до кипения и оставляют на 45 мин.; разбавляют 1600 мл воды, извлекают эфиром и подкисляют. Выход 41,6 г очис. **IIa** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), т. пл. 125—125,5° (из бал.-технич. тескан). Декарбоксилирование **I** в 5 объемах ч. р-ра (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu (5 г на 1 л 2,4-лутидина) проведено при 100°; выделение CO<sub>2</sub> продолжалось 15—20 мин. (у **IIa** с R = 2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 1,5 часа). После прекращения р-ции греют еще 0,5 часа, лутидин удаляют в вакууме в струе N<sub>2</sub>, остаток разбавляют водой, подкисляют конц. HCl; **IIa** кристаллизуют из спирта или водн. спирта. Для получения **IIa** (R = n-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) прове-

дена р-ция 0,35 моля n-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO и 0,42 моля чистого 85%-ного метилового эфира β-метилглутаконо-вой к-ты в 20 мл CH<sub>3</sub>OH с 1,68 моля 85%-ного KOH в 450 мл CH<sub>3</sub>OH. Через 24 часа (~20°) смесь охлаждают до 5°, K-соль (49%) в 240 мл воды разлагают 2 экв HCl, выделяют **IIa** (кристаллизация из сп.-аcetона; 1:1, затем из диоксана). Получен также этиловый эфир 5-(n-аминофенил)-3-метил-2,4-пентадиеновой к-ты (**III**). К суспензии 0,02 моля **IIa** (R = n-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) в 160 мл спирта добавляют сухой HCl до поглощения 0,1 моля; смесь нагревают 3 часа, спирт удаляют в струе N<sub>2</sub>, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, водн. слой подщелачивают твердым KOH, масло извлекают эфиром. Продукт р-ции в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> хроматографируют на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; из золотисто-желтой зоны выделяют 72% вязкого масла; пикрат (82%), т. пл. 142,5—143,5° (из CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>). Конфигурация **IIa** не установлена. Из-за различной стойкости к-т **IIa** к действию J<sub>2</sub> и света, условия изомеризации их не одинаковы. Р-р **IIa** (R = n-CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3,4-CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> и 2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) в 2 ч. CH<sub>3</sub>OH и 5 ч. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (10 ч. для к-т с R = 3,4-CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) с 5% J<sub>2</sub> (от веса **IIa**) облучают 30 мин. на расстоянии 3 см от ртутной лампы, при слабом кипении р-ра. **IIb** выделяют при 5° (кристаллизация из сп.); выходы от 84% для R = 3,4-CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> до 25% для R = 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>. **IIa** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH) в этих условиях разлагается. Р-р **I** в 20 ч. эфира и 20 ч. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> с 1% J<sub>2</sub> (от веса к-ты) оставляют на 4 часа (~20°, рассеянный дневной свет), добавляют еще 1% J<sub>2</sub> в небольшом кол-ве C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Через 2 часа р-р промывают Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и водой, эфир удаляют, добавляют лигнин, выход **IIb** 50%, т. пл. 160,5—161° (из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и сп.); т-ра плавления смешанной пробы с изомером **IIa** 123—146°. Изомеризацию **IIa** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH) проводят с 1% J<sub>2</sub> в 75 ч. эфира и 37,5 ч. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (2 часа, ~20°, в рассеянном дневном свете), добавляют еще 1% J<sub>2</sub> и обрабатывают через 1,5 часа. Выход **IIb**-изомера 80%. Ниже приведены выходы в %, т. пл. в °C н **IIa** и **IIb** (для последних — в скобках), при следующих значениях R: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 88, 148,5—159 (160,5—161); n-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 93,5, 214—215; n-CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 76, 151—152 (178—179, затем 190); m-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 83, 213—213,5; m-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 83, 176,5—177,5; n-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 85, 237—237,5; n-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 34,5, 205—206; 3,4-CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 81, 178—179 (213); 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 65, 159—160 (180,5—181,5); 2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 97, 181—181,5 (181—181,5); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH, 95, 192—192,5 (199,5—200,5). Приведены кривые УФ-спектров **IIa**, **IIb** и **IIa** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), в ас. спирте. Все т-ры плавления исправлены. А. Л.

**71826. Хроматографическое расщепление неактивного хлорамфеникола. Ди-Модика, Анджелетти** (Scissione per cromatografia di cloramfenicol inattivo. Di Modica Gaetano, Angeletti Enrico), Atti Accad. sci. Torino, Cl. sci. fis., mat. e natur., 1952—1953, 87, № 1, 164—169 (итал.).

DL-Хлорамфеникол (**I**) (2,98 г) удалось разделить на (—)-**I** (1,15 г) [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> −23° ± 1, и (+)-**I** (1,47 г); α<sub>D</sub><sup>20</sup> + 23° ± 1, хроматографированием на колонке (30×3,7 см) с 135 г D-лактозы, р-ритель этилацетат, при 25°, скорость вымывания 17 капель в 1 мин. Л. Я.

**71827. Асимметрический синтез аминокислот и образование веществ, являющихся предшественниками белков. Акабори** (アミノ酸の不斉合成と原始蛋白質の生成. 赤堀四郎), 科学, Karaku, 1955, 25, № 2, 54—58 (япон.).

Обзор. Енгл. 4 назв. Г. Ч.

**71828. Эксперименты по синтезу DL-изолейцина. Дойл, Холланд, Марфлитт, Нейлер, О'Коннор** (Experiments in the synthesis of DL-isoleucine. Doyle F. P., Holland D. O., Marflett W., Naylor J. H. C., O'Connor C. M. Miss), J. Chem. Soc., 1955, June, 1719—1723 (англ.).

Установлено, что сырой продукт синтеза *DL*-изолейцина (I) в зависимости от метода содержит от 42 до 89% I и аллоизолейцин (II). Были исследованы два метода синтеза I, в которых промежуточные  $\alpha,\beta$ -ненасыщ. продукты предполагалось разделить на *цис-транс*-изомеры и затем пространственно направленным путем привести их к I и II. Из гиппуровой к-ты (III) и метил-этилкетона (IV) синтезирована смесь изомеров 4-*атор*-бутилен-2-фенилкетона-5 (V), которая при действии HJ и P дает смесь обеих форм аминокислоты, содержащую 50% I. Щел. гидролиз V приводит к смеси изомеров  $\alpha$ -бензамидо- $\beta$ -этил- $\beta$ -метилакриловой к-ты с т. пл. 203° (VIa) и с т. пл. 221—222° (VIb). Гидрид VIa приводит к смеси N-бензоилизолейцина (VII) и N-бензоилаллоизолейцина (VIII). При гидрировании VIb получена  $\alpha$ -бензамидо- $\beta$ -метилвалериановая к-та (IX), которая при гидролизе превращается в аминокислоту, содержащую 78% I. Так как показано, что инверсия в процессе гидролиза чистых VII и VIII незначительна, то, следовательно, гидрирование со скелетным Ni-катализатором не является пространственно направленным. Конденсация 2-тио-тиазолидона-5 (X) с IV приводит к 4-*атор*-бутилен-2-тио-тиазолидону-5 (XI); последний при действии HJ и P превращается в аминокислоту, содержащую 48% I. При действии на XI избытка *p*-ра KOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Chatterjee, Cook, Heilbron, Levy, J. Chem. Soc., 1948, 1337), а также водн. *p*-ра  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при кипячении (2 часа) получается 5-этил-5-метил-2-тио-тиазолиндикарбоновой-4 к-та (XII). Содержание I в образцах аминокислоты определялось микробиологически. 9,3 г этилового эфира  $\alpha$ -*атор*-бутилацетоксусной к-ты в 60 мл сухого  $\text{CHCl}_3$  обрабатывают 42,6 мл 7,58%-ного *p*-ра  $\text{HN}_3$  в  $\text{CHCl}_3$ , смесь прибавляют по каплям (—5—0°, 1 час.) к смеси 40 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 40 мл  $\text{CHCl}_3$ , перемешивают 30 мин., выливают на лед, водн. слой экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , из  $\text{CHCl}_3$  *p*-ра получают ~10 г этилового эфира  $\alpha$ -ацетиамидо- $\beta$ -метилвалериановой к-ты, кипятят 12 час. с 80 мл 5 н. HCl, *p*-р выпаривают в вакууме, остаток растворяют в спирте, обрабатывают  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  до pH 6, получают аминокислоту, выход 46%. К суспензии 54 г III и 24 г безводн.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 1300 мл IV прибавляют 76 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , кипятят 2 часа, отгоняют избыток IV, прибавляют 300 мл воды и 190 г  $\text{NaHCO}_3$ , экстрагируют эфиром, получают V, выход 43—49%, т. кип. 107—120°/0,15 мм. Смесь 21,2 г V, 140 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 100 мл 55%-ной HJ и 6 г красного P кипятят 90 мин., фильтруют, упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в воде, экстрагируют эфиром; водн. слой выпаривают в вакууме, остаток растворяют в спирте, добавляют  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  до pH 6, осадок нагревают 1 час при 100° с водн. суспензией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , к водн. фазе добавляют  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , водн. *p*-р упаривают в вакууме, получают аминокислоту, выход 42%. Смесь 28 г V, 72 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 87 мл 2 н. NaOH нагревают при 100° 45 мин., подкисляют, получают VI, выход 83%, т. пл. 193—195° (разл.), кристаллизуют из спирта, получают 7,9 г VIb, метиловый эфир, т. пл. 158°; из спирт. маточного *p*-ра получают VIa. *P*-р 13,1 г I в 80 мл 10%-ного водн. NaOH обрабатывают 30 мин. при 0° 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  и 40 мл 20%-водн. NaOH, подкисляют, получают VII, выход 88%, т. пл. 136—138° (из водн. сп.). *P*-р 6,13 г VIb в 105 мл 1%-ного водн. NaOH гидрируют при 20° над скелетным Ni-катализатором, подкисляют, получают IX, выход 90%, т. пл. 132—133°. Смесь 4,82 г IX и 80 мл 20%-ной HCl кипятят 3 часа, экстрагируют эфиром, водн. слой выпаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в спирте, обрабатывают  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  до pH 6, получают аминокислоту, выход 81%; аналогично из VI получают смесь VII и VIII, выход 86%, т. пл. 112—114°; при гидролизе этой смеси получают аминокислоту, выход 82%; содержит 62% I. Гидрированием VIa получают смесь VII и VIII, выход

89%, т. пл. 116—118°. К суспензии 50 г X в 800 мл IV прибавляют 1,5 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ , оставляют стоять ежедневно прибавляя по 0,5 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ , до тех пор, пока не исчезнет X (3—14 дней) (Billmoria, Cook, J. Chem. Soc., 1949, 2323), разбавляют 1 л воды, получают XI, выход 59—94%, т. пл. 180—181° (из сп.); XI также получают при кипячении 6 час. смеси 23 г X, 23 г  $\text{ZnCl}_2$  и 207 мл IV, выход 70%. Кипящий *p*-р 6 г XI в 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  обрабатывают 3 г красного P и 20 мл 40%-ной HJ, смесь кипятят 6 час., обрабатывают, как при восстановлении V, получают аминокислоту, выход 62%. Смесь 28 г XI, 33,6 г KOH и 400 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  нагревают 20 мин., при 100° оставляют на 3 дня, выпаривают в вакууме, к остатку прибавляют 5 н. HCl, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , экстракт упаривают до небольшого объема, прибавляют 18 г фениламина, получают соль XII, выход 77%, т. пл. 182—183° (разл., из воды). Смесь XII из 3,63 г соли XII и 40 мл к-ты HCl нагревают 40 час. в ампуле при 120°, выпаривают досуха в вакууме, получают хлоргидрат  $\alpha$ -амино- $\beta$ -меркапто- $\beta$ -метилвалериановой к-ты (XIII), выход 54%, т. пл. 114—116° (из  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). *P*-р XII (из 32,6 г соли XII) в 100 мл сухого ацетона обрабатывают 30 г безводн.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 7 мл  $\text{CH}_3\text{J}$ , смесь кипятят при перемешивании 2 часа, ацетон удаляют в вакууме, остаток растворяют в воде, осторожно подкисляют разб. HCl до pH 4, экстрагируют эфиром, эфир удаляют, остаток растирают с петр. эфиром, получают 16,1 г 5-этил-5-метил-2-метилтио- $\Delta^2$ -тиазолиндикарбоновой-4 к-ты (XIV), т. пл. 101—103° (из петр. эф.). 11 г XIV действием  $\text{CH}_3\text{N}_2$  превращают в метиловый эфир; последний растворяют в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , прибавляют амальгаму Al (из 10 г Al-фольги и 200 мл 3%-ного *p*-ра  $\text{HgCl}_2$ ), после окончания самопроизвольного кипения смесь кипятят 90 мин., фильтруют, осадок на фильтре промывают горячим  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  отгоняют в вакууме, получают метиловый эфир 5-этил-5-метилтиазолиндикарбоновой-4 к-ты (XV), выход 64%, т. кип. 74°/0,2 мм,  $n_D^{25}$  1,4992. Смесь 4,1 г XV, 20 г  $\text{HgCl}_2$  и 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятят 2 часа, оставляют на 12 час., насыщают  $\text{H}_2\text{S}$ , отгоняют  $\text{CH}_3\text{OH}$  в вакууме, получают метиловый эфир XIII, выход 71%, т. пл. ~153—155° (разл., из  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ). Г. Ш.

**71829. Изучение аминокислот. X. Синтез. *d,l*-2,3-диоксibenзоилаланина. Сэно, Сакан** (Studies on amino acids. X. The synthesis of *d,l*-2,3-dihydroxybenzoylalanine. Senoh Siro, Sakan Takeo, J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, C4, № 1, 96—99 (англ.))

Описаны синтез и исследование влияния *d,l*-2,3-диоксibenзоилаланина (I) на цвет глаз *Drosophila melanogaster*, как промежуточного продукта метаболизма триптофана. Необходимый для синтеза 2,3-диметоксипропенилбензол (II) получен с выходом 55% из аллилового эфира гваякола (Синтезы органич. препаратов, М., изд-во ин. лит., 1952, сб. 3, 499). К 17,8 г II добавляют при ~20° *p*-р 45 г  $\text{KMnO}_4$  в 1,5 л воды, нагревают до 30° и добавляют еще 5 г  $\text{KMnO}_4$ . После обесцвечивания фильтрат упаривают до 100 мл и подкисляют HCl, выход 2,3-диметоксibenзойной к-ты (III) 75%, т. пл. 121—122° (из воды). Смешивают 1,4 г Mg, 1,3 мл этанола и 0,2 мл  $\text{CCl}_4$ , через несколько минут добавляют 40 мл эфира и смесь 9 г малонового эфира, 5 мл этанола и 7 мл эфира и кипятят 3 часа. К реакционной массе приливают 15 мл эфирного *p*-ра хлорангидрида III (10 мин.), полученного из 9,1 г III и 9 г  $\text{SOCl}_2$ , кипятят и гидролизуют 6,5 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 50 мл воды. Из эфирной вытяжки отгоняют *p*-ригитер. Оставшееся масло кипятят 8 час. со смесью 15 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 10 мл воды, подщелачивают 20% NaOH и экстрагируют эфиром. 2,3-диметоксиацетофенон (IV) перегоняют в вакууме выход 74%, т. кип. 150—151°/19 мм. 3,3 г IV в 10 мл  $\text{CHCl}_3$  бромруют (2,93 г брома в 2 мл  $\text{CHCl}_3$  на солнечном свете), отгоняют  $\text{CHCl}_3$  и остаток растворяют в 5 мл



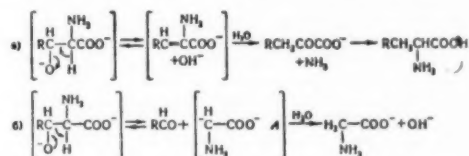
$C_6H_6$ . Бензольный р-р приливают к р-ру натрияцет-аминотрихлорэфира (460 мг Na, 10 мл сп., 4,1 г ацет-аминотрихлорэфира), нагревают 10 час., разбавляют водой, подкисляют и экстрагируют эфиром, выход диэтилового эфира  $\alpha$ -ацетаминно- $\beta$ -(2,3-диметоксibenzoил)-метил-малоновой к-ты (V) 51%, т. пл. 125° (из сп.). 4 г V кипятят 8,5 часа с 50 мл смеси лед.  $CH_3COOH$  и конц. HCl. Выход хлоргидрата d,l-2,3-диметоксibenзоилаланина (VI) 94%, т. разл. 198°. Для получения бромгидрата I (VII) 2,43 г VI кипятят с 50 мл 48%-ной HBr в атмосфере  $CO_2$  2,5 часа, выход VII 98%, разлагается при 240°. I получают при стоянии водн. р-ра VII в холодильнике. Т. пл. I 187—188°. I дает р-цию с нингидрином и зеленое окрашивание с  $FeCl_3$ , такое же как у оксикинурина. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 50912.

Е. Ч. 71830. Конденсация фталидинуксусной кислоты с аминокислотами. Гонзль (Kondensace ftalidenocové kyseliny s aminokyselinami. Honz J an), Chem. listy, 1955, 49, № 11, 1671—1686 (нем.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 3, 725—742 (нем.; рез. русск.) Исследовалась конденсация фталидинуксусной к-ты (I) с аминокислотами. Найдено, что глицин (II), аланин (III),  $\beta$ -фенилаланин (IV) и  $\alpha$ -аминобензойная к-та (V) конденсируются по существу, как анилин, т. е. с образованием N-замещ. 3-метилфталимидинов. В противоположность этому  $\alpha$ -аминоизомасляная к-та (VI),  $\alpha$ -фенилаланин (VII), 1-аминоциклогексанкарбоновой-1 к-та (VIII) и антралиновая к-та (IX) дают лактоны 3-метил-3-оксифталидиндиоланкарбоновых к-т, вероятно, по пространственным причинам. Строение лактонов было подтверждено р-цией с бромом, гидрированием и аминоллизом, который вел в условиях р-ции к соответствующим амидам или лактам. Кипячением I с аминами синтезированы следующие 3-метилфталимидины (приводится исходный амин, заместитель в положении 2 и т. пл. в °C): анилин, фенил, 100;  $\alpha$ -нитроанилин, 4-нитрофенил, 200; II, карбоксиметил, 201—202; III, метилкарбоксиметил, 166—168; IV, 1-фенил-2-карбокси-1-этил, 173—174; V,  $\alpha$ -карбоксифенил, 269. Подобным способом получены: лактон  $\alpha$ -(3-окси-3-метилфталимидино)-изомасляной к-ты (X), т. пл. 112—114°, лактон  $\alpha$ -(3-окси-3-метилфталимидино)- $\alpha$ -фенилпропионовой к-ты (XI), т. пл. 97—99°, лактон 1-(3-окси-3-метилфталимидино)-циклогексанкарбоновой-1 к-ты (XII), т. пл. 113—114°, лактон 2-(3-окси-3-метилфталимидино)-бензойной к-ты (XIII), т. пл. 150°, приведен УФ-спектр. X с  $Br_2$  в  $CHCl_3$  дают  $\alpha$ -(3-бром-3-метилфталимидино)-изомасляную к-ту, т. пл. 147° (разл.), которая с 2 н. NaOH дает лактон  $\alpha$ -(3-окси-3-бромметилфталимидино)-изомасляной к-ты, т. пл. 123°. При гидрировании 3-метилфталимидинуксусной к-ты в спирте над Pd за 15 мин. получают 3-метилфталимидинуксусную к-ту, т. пл. 169—172°. Гидрирование X в тех же условиях ведет к  $\alpha$ -(3-метилфталимидино)-изомасляной к-те, т. пл. 204°, но за 5 дней. При двухдневном стоянии X в спирте, насыщ.  $NH_3$ , при  $\sim 20^\circ$  образуется амид  $\alpha$ -(3-окси-3-метилфталимидино)-изомасляной к-ты, т. пл. 185—186° (разл.); при нагревании той же смеси (6 час. 110—120°) получают лактам  $\alpha$ -(3-амино-3-метилфталимидино)-изомасляной к-ты, т. пл. 219°. Предыдущий неочищ. амид кипятят 2 часа с лед.  $CH_3COOH$ , получают амид  $\alpha$ -(3-метилфталимидино)-изомасляной к-ты, т. пл. 233—235°, который при озонировании в лед.  $CH_3COOH$  с охлаждением водой дает амид  $\alpha$ -фталидиндиоланкарбоновой к-ты, т. пл. 250—251°, идентичный с амидом, полученным из хлорангидрида  $\alpha$ -фталимидиноизомасляной к-ты и  $NH_3$  в эфире. XI в спирт.  $NH_3$  оставляют на 5 дней, упаривают, остаток кипятят с лед.  $CH_3COOH$ , получают амид  $\alpha$ -(3-метилфталимидино)- $\alpha$ -фенилпропионовой к-ты, т. пл. 183—184°. Из  $CH_3NH_2$  и XI в спирте за 5 дней при  $\sim 20^\circ$  получают метиламид  $\alpha$ -(3-метиламино-3-метилфталимидино)- $\alpha$ -фенилпропионовой к-ты. Из хлорангидрида 2-ацетилбензой-

ной к-ты и пиперидина в этилацетате синтезирован пиперидид 2-ацетилбензойной к-ты, т. кип. 160°/0,2 мм. Из лактона XII и  $NH_3$  в спирте при  $\sim 20^\circ$  за 12 час. получен амид 1-(2-ацетилбензамидо)-циклогексанкарбоновой-1 к-ты, т. пл. 195—197°; при кипячении с лед.  $CH_3COOH$  дает вновь XII. Аналогично получен метиламид 1-(2-ацетилбензамидо)-циклогексанкарбоновой-1 к-ты, т. пл. 221—222°. Если р-цию с  $NH_3$  проводят при 110—120° за 6 час., получают лактам 1-(3-амино-3-метилфталимидино)-циклогексанкарбоновой к-ты, т. пл. 206°. Лактоны X и XI при нагревании с  $N_2H_4 \cdot H_2O$  в спирте дают 1-метилфальтазон-4, т. пл. 219—220°, а с XII возникает, вероятно, гидразон гидразида 1-(2-ацетилбензамидо)-циклогексанкарбоновой к-ты, т. пл. 181°. Продукт р-ции XIII с  $NH_3$  в спирте при  $\sim 20^\circ$  можно определить как амид 2-(3-окси-3-метилфталимидино)-бензойной к-ты, либо 2-(2-ацетилбензамидо)-бензойной к-ты, т. пл. 205° (в дальнейшем в подобных случаях приводится первая формулировка с примечанием «либо таутомер»). При 120° образуется в-во, имеющее, весьма вероятно, строение 2-(2- $\alpha$ -иминоэтилфенил)-хинолола-4, т. пл. 240°. Образующийся на холоду амид при кипячении с лед.  $CH_3COOH$  дает, вероятно, лактам 2-(3-амино-3-метилфталимидино)-бензойной к-ты, т. пл. 215°. XIII с  $CH_3NH_2$  в спирте дает метиламид 2-(3-окси-3-метилфталимидино)-бензойной к-ты (либо таутомер), т. пл. 210° (разл.), который при кипячении (3 часа) с лед.  $CH_3COOH$  дает, вероятно, лактам 2-(3-метиламино-3-метилфталимидино)-бензойной к-ты, т. пл. 186°. Аналогично с пиперидином образуется пиперидид 2-(3-окси-3-метилфталимидино)-бензойной к-ты (либо таутомер), т. пл. 178—179° (разл.), который при кипячении с лед.  $CH_3COOH$  регенерирует XIII. Из XIII и  $N_2H_4 \cdot H_2O$  в спирте на холоду образуется гидразид 2-(3-окси-3-метилфталимидино)-бензойной к-ты (либо таутомер), т. пл. 100°, при кипячении — вероятно, 3-метил-10-оксо-1,2-бензо-4,9,12-триазаантрацен, т. пл. 263°. При нагревании XIII с  $C_6H_5NHNH_2$  (3 часа, 150°) получают, вероятно, фенилгидразид антралиновой к-ты, т. пл. 170°. Jan Kováč 71831. Образование и расщепление  $\beta$ -оксикаминокислот.

Виланд, Кордс, Кек (Bildung und Spaltung von  $\beta$ -Oxy-aminosäuren: Die Synthese von Oxyleucin. Wieland Theodor, Cords Helmuth, Kock Ernst), Chem. Ber., 1954, 87, № 9, 1312—1318 (нем.)

Изучено расщепление оксикаминокислот в щел. среде. Возможны два направления р-ции (см. схему.) Конечным продуктом превращения по схеме (а) является аминокислота, соответствующая оксикаминокислоте. По схеме (б)



распад идет до альдегида и гликокола (I). Показано, что серин распадается главным образом по механизму (а), треонин по механизму (б).  $\beta$ -Оксивалин (II) и  $\beta$ -оксипролин (III) ведут себя, в основном, подобно треонину. II при 12—14 час. нагревании при 120° с насыщ. на холоду р-ром  $Ba(OH)_2$  распадается исключительно по схеме (б) с образованием I; валин не обнаруживается даже в следах. Специально поставленными опытами доказано, что он должен был неизбежно образоваться, если бы в реакционной смеси одновременно присутствовали I и диметилпировиноградная к-та. III аналогично II превращается в I, однако, давая небольшие кол-ва лейцина (IV), т. е. р-ция идет частично и по схеме (а). Изучено поведение

двух пептидов III — алалиноксилейцина (V) и оксилейцилаланина (VI). V ведет себя аналогично III, распадаясь до I, IV и в результате гидролиза до аланина и III. В гидролизате VI обнаруживается, кроме того, глицилаланин, что указывает на меньшую прочность C—C связи в VI (между атомами C<sub>(2)</sub> и C<sub>(3)</sub>). Последнее объясняется более легким образованием иона (A), несущего в случае VI лишь один отрицательный заряд. III был получен специально разработанным методом: к плаву 10 г I и 20 г KOH на масляной бане при 120° 20 мин. прибавляют по каплям 50 мл изомасляного альдегида (VII). Охлаждают, прибавляют небольшое кол-во воды и HClO<sub>4</sub> до pH 6,8. Из фильтрата отгоняют с водяным паром VII; в оставшемся р-ре действием CuCO<sub>3</sub> осаждают Cu-соль III; действием H<sub>2</sub>S из нее получают III, выход 4 г, т. пл. 227°; фенилгидантонин, т. пл. 191—194° (из сп. или петр. эф.); N-карбобензоксипроизводное, т. пл. 103—105° (из воды). V получают из карбобензоксилаланина через смешанный ангидрид с ClCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в тетрагидрофуране, т. пл. 262° (разл.). Аналогично из карбобензоксид-III получают VI, т. пл. 269° (разл.); R<sub>0</sub> V и VI 0,35 (етер-бутанол-90%-ная HCOOH-вода; 7,5 : 1,5 : 1). С. А.

**71832. Синтез и фармакологические свойства в ряду глицинамидных и β-аланинамидных производных 2-феноксипропиламины. Сандберг** (Sintesi e proprietà farmacologiche di una serie di glicinamidi e β-alaninamidi derivate dalla 2-fenossipropilammina. Sandberg Finn), Rend. Ist. super. sanit., 1954, 17, № 11, 1054—1066 (итал.)

В связи со значительной симпатолитич. активностью производных 2-аминометилбензодиоксана, содержащих в боковой цепи остатки глицинамида или аланинамида (см. РЖХим, 1954, 27005; РЖХим Бх, 1955, 3568) получен ряд аналогичных производных феноксипропиламины — упрощенной модели бензодиоксана. Проведено фармакологич. испытание полученных препаратов: определены токсичность и симпатолитич. действие. Наибольший симпатолитич. эффект обнаружили производные аланинамида. Смешивают р-р 60 г жидкого NH<sub>3</sub> в абс. спирте с 50 г β-феноксипропилхлорида (I) при —20 и —15°, нагревают 18 час. при 130°, фильтруют, разгоняют в вакууме, получают 14 г β-феноксипропиламины (II), т. кип. 98—102°/6 мм, хлоридат, т. пл. 212°; аналогично из 47 г I и метиламина (III) в безводн. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (135°, 20 час.), получают 26 г N-метил-(β-феноксипропил)-амина, т. кип. 95—105°/6 мм; хлоридат, т. пл. 170—172°; также из 60 г I и этиламина получают N-этил-(β-феноксипропил)-амин (IV), выход 34 г, т. кип. 106—110°/7 мм. Смесь 0,2 моля II, III или IV с 0,1 моля N-алкил-хлор-β-пропионамида (или N,N-диалкилхлорацетида) нагревают при 100° 20 час., выливают в воду, подщелачивают 25%-ным K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, извлекают CHCl<sub>3</sub>, разгонкой выделяют C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>R (приведены R, т. кип. °C/мм): NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 16—3165°/0,3; NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 185—192°/0,2; N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 162—169°/0,3; N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 174—176°/0,3; N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 166—168°/0,3; N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 163—167°/0,15; N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 178—180°/0,15; N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 180—183°/0,15; N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 160—170°/0,2; N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 155—160°/0,3; N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 155—158°/0,15; N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 169—173°/0,15. К 13 г IV в 40 мл 2 н. NaOH прибавляют по каплям при охлаждении 10 г β-хлорпропионилхлорида, извлекают CHCl<sub>3</sub>, удаляют р-ритель, остаток обрабатывают диэтиламином при 100° (24 часа), получают C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, т. кип. 172—178°/0,2 мм; аналогично получают C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COCH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, т. кип. 160—162°/0,2 мм. Л. Я.

**71833. Амиды растительного происхождения. Часть IV. Природа пеллиторина и анацилина. Кромби** (Amides of vegetable origin. Part IV. The nature of peltitorine

and anacyclin. Crombie L.), J. Chem. Soc., 1955, March, 999—1006 (англ.)

Исследовалось строение пеллиторина (I) и анацилина (II) из корней *Anacyclus pyrethrum* DC. (АП). Показано, что I, выделяемый из растворимой в петр. эфире части экстракта АП, представляет из себя смесь, по крайней мере, 3 амидов. Основной компонент I, — N-изобутилдекадиен-транс-2, транс-4-амид (III). В небольших кол-вах в I содержатся также амиды с более длинной цепью и большим числом двойных связей, обуславливающие различие в т-рах плавления I и III и являющиеся, по мнению автора, носителями инсектицидной активности I. Из экстракта АП выделен не растворимый в петр. эфире II, ранее не описанный. На основании изучения хим. свойств, а также УФ- и ИК-спектров II, ему приписана структура N-изобутилтетрадекадиен-транс-2, транс-4-дин-8, 10-амида. Неполным гидрированием II над Pd, отравленным свинцом, получен тетрагидрон II (N-изобутилтетрадекатетраен-транс-2, транс-4, цис-8-, цис-10-амид) (IV), т. пл. 40°, обладающий в отличие от II высокой инсектицидной активностью. Высказано предположение, что высокоактивные амиды, содержащиеся, как указывалось выше, в I, обладают подобным же строением. При шел. изомеризации II λ<sub>макс</sub> смещается от 259 мμ к 320 мμ, что не совпадает, однако, с соответствующей величиной для ожидаемой сопряженной ил-триенамидной структуры. Из сполна гидрированных I, II, III, а также фракций А и В (полученных при хроматографировании экстракта I) выделены дециловая, додециловая и тетрадециловая к-ты (перечисляются исходные в-ва, содержание названных к-т в (%): III, 100, 0, 0; фракция А, 58,5, 26, 14; фракция В, 49, 25, 25,5; I, 67, 23, 10; II, 0, 0, 100). 8 кг АП экстрагируют петр. эфиром. После отстаивания (2 недели, 0°) отделили масло и кристаллы, из которых получают II, т. пл. 121° (из петр. эф. + CHCl<sub>3</sub> или CCl<sub>4</sub>); аддукт с малиновым ангидридом (V — ангидрид), т. пл. 193° (разл.; из бzl.); 3%-ный ацетоновый р-р II вызывает 10% смертности *Tenebrio molitor* L. Нитрометилловый экстракт (4×250; 5×100) основного р-ра, разгоняют в вакууме, остаток растворяют в эфире и из него выделяют «очищ. пеллиториновый экстракт» (ОПЭ), выход 0,195%. При перегонке 4,2 г ОПЭ в вакууме отбирают фракцию с т. кип. 158—195°/0,07 мм, из которой выделяют I, выход 184 мг, т. пл. 72—73° (из петр. эф.). Аддукт I с V, т. пл. 192° (из бzl.), не показывает депрессии т-р плавления с в-вом, полученным при р-ции V с III. 3,1%-ный р-р I в ацетоне вызывает 45% смертности *Tenebrio molitor* L. через 24 часа. Гидрированием I в этилацетате над Pd/CaCO<sub>3</sub> получен гидропеллиторин (VI), т. пл. 34—36°, понижающий т-ру плавления в смеси с чистым N-изобутилдеканамидом (т. пл. 37—38°) до 31—32°. Спирт. р-р VI нагревают с конц. HCl в запаянной трубке (100°, 2 дня) и экстрагируют эфиром. Из водн. фазы выделяют изо-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>·HCl. Эфирный экстракт выпаривают, разлагают при нагревании 2н. NaOH, промывают эфиром, подкисляют и хроматографируют на кизельгуре, пропитанном парафином. Дециловую, додециловую и тетрадециловую к-ты вымывают 45%, 50%- и 60%-ным ацетоном соответственно. ОПЭ (11,2 г) в смеси петр. эфира (эф.: 5:1), хроматографируют на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и промывают 650 мл предыдущего р-ра, а потом 500 мл смеси петр. эфира + эфир (1:1), собирают 5 фракций, из которых выделяют продукт С, общий выход 6,14 г. При дальнейшем промывании колонки эфиром (750 мл) получают II, выход 0,3 г, т. пл. 121° (петр. эф. + хлф.). При растворении С в петр. эфире выпадают кристаллы в-ва, идентифицированного с I (фракция А). Из маточного р-ра выделена фракция В, т. пл. 46—48°. Из гидролизата гидрированных А и В, помимо названных к-т, выделены к-ты C<sub>8</sub> (0,5% из А и 1% из В) и C<sub>16</sub> (1% и 0,5% соответственно). Р-р 332 мг

II в метилацетате гидрируют над 5%-ным Pd/C. Выход додекагидро-II (VII), 267 мг, т. пл. 66°, не дает депрессии т-р плавления с синтетич. N-изобутилтетрадецилаидом. Гидролизом VII, в условиях, аналогичных VI, получены изобутиламины и тетрадециловая к-та. 3%-ный ацетоновый р-р IV вызывает 100% смертности *Tenebrio molitor* L. Суспензию 260 мг II в 25 мл воды и 5 мл ацетона при 50° окисляют 1,4 г KMnO<sub>4</sub>, р-р подкисляют и перегоняют с паром. Из дистиллата выделяют n-масляную к-ту. Остаток от перегонки с паром экстрагируют эфиром. После выпаривания кристаллич. массу экстрагируют петр. эфиром (4×30 мл) и выделяют N-изобутилоксаминую к-ту, т. пл. 107° (из петр. эф.). Не растворившиеся в петр. эфире кристаллы подвергают фракционной возгонке (0,02 мм) и из остатка выделяют янтарную к-ту. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 68511.

Я. Н.  
71834. Изучение производных холина. I. Глутамилхолин (I). Мацукава, Масуда (Choline誘導體の研究. 第1報. Glytamylocholine. その1. 松川泰三, 増田克忠), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1953, 73, № 4, 397—400 (япон.)

Глутамилхолин получен из ангидрида N-карбобензоксиглутаминовой к-ты и хлорида холина. Исследование продуктов распределительного хроматографирования на бумаге показало, что образуются два рода сложных эфиров. Изучение их дало основание предполагать, что они являются эфирами α- и γ-холина. Для изучения свойств α- и γ-производных глутаминовой к-ты были синтезированы ее α- и γ-эфиры. Моноэтиловые: α-, т. пл. 145° (разл.); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 11,6 ± 0,5° (с 1,026); γ-, т. пл. 188° [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 15,4 ± 0,5° (с 0,97; вода); моноэтиловые: α-, т. пл. 118°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 24,0 ± 0,5° (с 1,04; вода); γ-, т. пл. 194° (разл.); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 13,1 ± 0,5° (с 1,03; вода); монопропиловые: α-, т. пл. 102°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 21,1 ± 0,5° (с 1,04; вода); γ-, т. пл. 185° (разл.); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 16,6 ± 0,5° (с 1,02; вода); синтезированы также амиды: L-изоглутамин, т. пл. 173°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 21,1° (с 1,063; вода); N-карбобензоксиглутамин, т. пл. 175°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -6,95 ± 0,99° (с 0,5003; 0,5 н. HCl) и гидразиды: α= (I), т. пл. 183° (разл.); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 54,4 ± 0,6° (с 0,74; вода); N-карбобензоксиглутамин, т. пл. 172°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -21,1 ± 0,5° (с 1,016; 0,5 н. HCl); γ-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, т. пл. 165°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +8,8 ± 0,5° (с 1,02; вода). При распределительном хроматографировании на бумаге для γ-производных во всех случаях найдены меньшие значения R<sub>f</sub>, чем для соответствующих α-производных. γ-Производные давали с нингидрином красновато-пурпуровое окрашивание, α-производные — желтовато-фиолетовое. На основании этих данных сделано заключение, что глутамилхолин с R<sub>f</sub> 0,07—0,09 является γ-изомером, а глутамилхолин с R<sub>f</sub> 0,11—0,12 — α-изомером.

В. Ш.  
71835. Полиацетиленовые соединения. Сообщение VII. Синтез полиинкетона из *Artemisia vulgaris*. Больман, Манхардт, Фие (Polyacetylenverbindungen. VII. Mitteilung. Synthese des Polyinketons aus *Artemisia vulgaris*. Bohlmann Ferdinand, Mannhardt Heinz-Jürgen, Viehe Heinz-Günther), Chem. Ber., 1955, 88, № 3, 361—370 (нем.)  
С целью выяснения строения кетона, выделенного из *Artemisia vulgaris* (Stavholt K., Sørensen N. A., Acta chem. scand., 1950, 4, 1567), для которого предполагалось, в частности, строение *цис*- или *транс*-додекатринин-4,6,8-ен-10-ола-2 (I), проведен синтез *цис*- и *транс*-додекатринин-4,6,8-ен-10-олов-2 (II, III). Из HC≡CC≡CH в окиси этилена (IV) в присутствии NaNH<sub>2</sub> получен гептадин-1,3-ол-6 (V). Р-цией смешанной окислительной димеризации из V и *цис*-пентен-2-ина-4 (VI) получен II. Аналогичным методом из гептадин-1,3-ена-5 (VII) и пентин-1-ола-4 (VIII) получен III. УФ-спектры II и III практически идентичны. Попытки окисления II

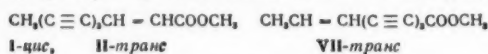
или III до I (*цис*- или *транс*-) CrO<sub>3</sub> в ацетоне, *трет*-бутилгипохлоритом (в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N) или MnO<sub>2</sub> оказались безрезультатными. При окислении III по Oppenauerу получается 4-метилтетрадекатринин-6,8,10-диен-4,12-он-2 (IX) (вероятно, в результате альдольной конденсации образовавшегося I с ацетоном). Однако позже стало известно, что анализ природного кетона (ПК) соответствует ф-ле C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O и на основании ИК-спектра предполагается *транс*-строение. Проведен синтез кетонов: CH<sub>2</sub>(C≡C)<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (X) и CH<sub>2</sub>CH=CH(C≡C)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (XI), строение которых является вероятным для ПК. Р-ция C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (XII) и 1-бромпентен-2-ина-4 (XIII) в присутствии C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa (с последующим омылением и декарбоксилированием) ведет к нонен-6-ин-8-ону-3 (XIV). Из XIV и CH<sub>2</sub>C≡CC≡CH р-цией смешанной окислительной димеризации получен X, УФ-спектр которого идентичен спектру природного кетона. Также идентичны УФ-спектры *п*-карбоксибензилгидразонов (КФГ) X и ПК. При взаимодействии NaNH<sub>2</sub> с продуктом р-ции пропаргил-малоновой к-ты (XV) с дигидропираном (XVI) образуется Na-производное, которое при р-ции с C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl после омыления и декарбоксилирования дает гептин-1-он 5 (XVII). Из XVII и VII получают XI. УФ-спектры X и XI и их КФГ практически идентичны; ИК-спектр XI несколько отличается от ИК-спектра ПК. Рентгенограммы ПК и синтетич. кетона полностью совпадают. Поэтому ПК приписывается строение X. Смесь 8 г VII, 9 г VIII, 20 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, 60 г NH<sub>4</sub>Cl, 2,5 мл HCl, 250 мл CH<sub>3</sub>OH и 250 мл воды встряхивают 5 час. с O<sub>2</sub>, экстрагируют эфиром, эфир удаляют, остаток растворяют в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и хроматографируют на кислой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; вымывают петр. эфиром, получают тетрадекатетраин-4,6,8,10-диен-2,12 (XVIII); вымывают смесью C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и петр. эфира (2:3), получают III, выход 13%, т. пл. 56° (из петр. эф.); если остаток после эфирной вытяжки экстрагировать смесью C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и петр. эфира (1:4) и встряхивать с 50%-ным CH<sub>3</sub>OH, то получают декадин-4,6-ди-ол-2,9 (XIX); последующим встряхиванием с 75%-ным CH<sub>3</sub>OH получают III. Смесь 250 мг III, 0,5 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, 300 мг хлорангидрида β-антрахинонкарбоновой к-ты (XX, к-та) и 7 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> нагревают 1 час при 100°, получают эфир XX с III, т. пл. 122—123° (разл., из ацетона-петр. эф.). К суспензии NaNH<sub>2</sub> (из 23 г Na) в 1 л жидкого NH<sub>3</sub> прибавляют (перемешивание) 5 г CH<sub>2</sub>≡CC≡CH в 400 мл эфира, а затем 58 г IV, через 22 часа добавляют NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>3</sub> удаляют, остаток обрабатывают водой и эфиром, получают V, выход 4,6%, т. кип. 70—70/12 мм, и XIX, т. кип. 95—105°/0,02 мм (т-ра бани). Смесь 4,1 г V, 2,5 г VI, 12 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, 36 г NH<sub>4</sub>Cl, 1,5 мл HCl, 180 мл воды и 140 мл CH<sub>3</sub>OH встряхивают 5 час. с O<sub>2</sub>, обрабатывают как для III, получают II, масло. В качестве побочного продукта выделен тетрадекатетраин-4,6,8,10-диол-2,13, т. пл. 88°; эфир XX с II, т. пл. 121° (разл., из ацетона-петр. эф.). Смесь 1 г III, 1,5 г *трет*-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>3</sub>Al, 50 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и 5 мл ацетона кипятят 3 часа, гидролизуют разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, промывают, упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в смеси петр. эфир и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (2:1) и хроматографируют на кислой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; вымывают петр. эфиром, а затем C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> получают IX, выход 18%, т. пл. 38,5° (из петр. эф., при -50°); динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 202° (из хлф-CH<sub>3</sub>OH). К смеси р-ра C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa (из 0,5 г Na и 20 мл абс. сп.) и 3 г XII прибавляют при 0° 3 г XIII в 10 мл эфира, оставляют на 22 часа при 20°, нейтрализуют CH<sub>3</sub>COOH, экстрагируют эфиром, получают 3,45 г масла, т. кип. 95—100°/0,005 мм (т-ра бани), которое перемешивают 5 час. с р-ром 1,7 г КОН в 10 мл CH<sub>3</sub>OH и 30 мл воды, экстрагируют и перегоняют (декарбоксилирование), получают 1,45 г XIV, т. кип. 90—110°/18 мм (т-ра бани); ДФГ, т. пл. 121—122°. Смесь 1 г XIV, 0,7 г CH<sub>2</sub>C≡CC≡CH, 10 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, 30 г NH<sub>4</sub>Cl, 0,5 мл



HCl, 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 50 мл воды встряхивают 2 часа с  $\text{O}_2$ , экстрагируют эфиром, эфир удаляют, остаток экстрагируют небольшим кол-вом  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  удаляют, остаток извлекают петр. эфиром (с  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) и хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вымывают петр. эфиром, содержащим 20%  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают 0,4 г X, т. пл.  $57,5^\circ$  (из петр. эф.) (ПК, т. пл.  $56,5-5,57^\circ$ ). Из 60 мг X, 90 мг  $n\text{-HOOCCH}_2\text{NHNH}_2$  и 11 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают КФГ X, т. пл. (в зависимости от скорости нагревания)  $170-200^\circ$  (разл., из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К р-ру 6,3 г XVI в 25 мл  $\text{C}_6\text{H}_6 + 1$  капля  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляют при охлаждении 3,5 г XV, оставляют на 30 мин., встряхивают с KOH, упаривают в вакууме, остаток растворяют в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , добавляют к суспензии 0,97 г  $\text{NaNH}_2$  в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , пропускают  $\text{N}_2$ , добавляют 2,3 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$  в 25 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , перемешивают 3 часа при  $30^\circ$ , кипятят с 2,5 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , промывают; получают XVII, выход 60%, т. кип.  $57-60^\circ/12$  мм; ДФГ, т. пл.  $128^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Смесь 0,9 г XVII, 1 г VII, 8 г  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , 24 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1 мл HCl, 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 100 мл воды встряхивают 3 часа с  $\text{O}_2$ , экстрагируют эфиром, удаляют эфир, остаток растворяют в смеси петр. эфира и  $\text{C}_6\text{H}_6$  и хроматографируют на кислой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; вымывают петр. эфиром, получают XVIII; вымывают смесью  $\text{C}_6\text{H}_6$  и петр. эфира (1:4), получают XI, выход 7%, т. пл.  $64^\circ$  (из петр. эф.). Из 20 мг  $n\text{-HOOCCH}_2\text{NHNH}_2$ , 20 мг XI получают КФГ XI, т. разл.  $170^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 50639. Г. Ш.

**71836. Полиацетиленовые соединения. Сообщение VIII. О строении эфира дегидроматрикариевой кислоты из *Artemisia vulgaris*. Больман, Манхардт (Polyacetylenverbindungen. VIII. Mitteilung. Zur Konstitution des Dehydromatricariaesters aus *Artemisia vulgaris*. Bohlmann Ferdinand, Mannhardt Heinz-Jürgen), Chem. Ber., 1955, 88, № 3, 429-434 (нем.)**

Метиловый эфир дегидроматрикариевой к-ты (I) с т. пл.  $113^\circ$ , выделенный из корней *Artemisia vulgaris*, изомерен метиловому эфиру *транс*-декатринин-4,6,8-ен-2-овой к-ты, (II) с т. пл.  $105^\circ$ , выделенному из *Matricaria inodora* (Sörensen N. A. и др. Acta chem. scand., 1952, 6, 602). Р-ция смешанной окислительной димери-



зации из гептадин-1,3-ена-5 (III) и метилового эфира пропиоловой к-ты (IV) наряду с тетрадекатетраин-4,6,8,10-диеном-2,12 (V) и диметилловым эфиром диацетилдикарбоновой к-ты (VI) получен метиловый эфир *транс*-декатринин-2,4,6-ен-8-овой к-ты (VII). Сравнение т-р плавления и УФ-спектров I и VII показывает, что это разные соединения. Тип кривой поглощения в УФ-спектре для I такой же, как и для II, однако интенсивность понижена, как это часто наблюдается у *цис*-соединений; сдвиг длинноволнового максимума I, по отношению ко II, также согласуется с литературными данными (Sörensen N. A. и др., Acta chem. scand., 1950, 4, 850). Сравнительное изучение УФ-спектров  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C} \equiv \text{C})_n\text{CH} = \text{CHCOOCH}_3$  и метилового эфира *транс*-октадин-2,4-ен-6-овой к-ты (VIII), синтезированного из пентин-1-ена-3 (IX) и IV, а также УФ-спектров II и VII приводит авторов к заключению, что I обладает структурой метилового эфира *цис*-декатринин-4,6,8-ен-2-овой к-ты. Более высокая т-ра плавления у I, чем у II также не является неожиданной (Christensen P., Sörensen N. A., Acta chem. scand., 1952, 6, 893). При рассмотрении ИК-спектра VII обращает внимание интенсивность  $\text{C} \equiv \text{C}$ -связи при  $2200 \text{ см}^{-1}$ , причем максимум сдвинут сопряженными  $\text{C} \equiv \text{C}$ -связями в сторону длинных волн и сильно расщеплен; такого явления не наблюдается у полииновых углеводородов;

очевидно, это является следствием сопряжения с СО-группой. Проведено сравнение ИК-спектров VII, VIII и метилового эфира *транс*-гексин-2-ен-4-овой к-ты (X) (синтезированной из IX, через *транс*-гексин-2-ен-4-овую к-ту (XI)). Смесь 2 г III, 3 г IV, 8 г  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , 24 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,5 мл HCl (к-ты), 60 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 80 мл воды охлаждают до  $0^\circ$  и пропускают слабый ток  $\text{O}_2$  (4 часа), экстрагируют эфиром, промывают до нейтр. р-ции, упаривают досуха, остаток хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вымывают петр. эфиром, получают V, а затем VII, т. пл.  $61^\circ$ ; вымывают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают VI. Аналогично из 3 г IV и 1,5 г IX получают смесь VIII и декадиин-4,6-диена-2,8, смесь встряхивают 10 мин. с р-ром 1 г KOH в 25 мл воды и 35 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , нейтр. в-ва удаляют, подкисляют, получают к-ту, которую обрабатывают избытком  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , получают VIII, т. кип.  $63-68^\circ/0,01 \text{ мм}$ , т. пл.  $32,5^\circ$  (из петр. эф.). К суспензии 3,9 г  $\text{NaNH}_2$  в 200 мл эфира прибавляют (перемешивание) р-р 6,6 г IX в 100 мл абс. эфира, кипятят 4 часа, выливают на 250 г твердого  $\text{CO}_2$ , оставляют на 12 час., добавляют р-р  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , эфирный слой промывают р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , соединенные водн. р-ры подкисляют  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , получают XI, выход 51%, т. пл.  $134^\circ$  (из бэл.). XI обрабатывают избытком  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , получают X, т. кип.  $78-85^\circ/12 \text{ мм}$ , т. пл.  $10^\circ$ . Г. Ш.

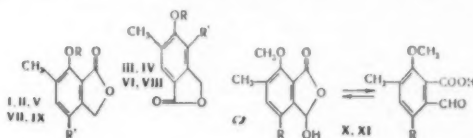
**71837. Изучение природных ацетиленовых соединений. XX. Предварительное сообщение о некоторых полиацетиленовых пигментах семейства сложноцветных. Серенсен, Хольме, Бурлеуг, Серенсен (Studies related to naturally occurring acetylene compounds. XX. A preliminary communication on some polyacetylenic pigments from Compositae plants. Sörensen Jörgen Stene, Holme Dagny, Borlaug Eldbjörg Tuxen, Sörensen Nils Andre a s), Acta chem. scand., 1954 8, № 10, 1769-1778 (англ.)**

Повторное исследование эфирного масла некоторых видов *Helipterum* обнаружило сложную смесь полиацетиленовых соединений. Три из них с  $\lambda_{\text{макс}}$  3985, 4005 (I) и 4100 А (II) получены в спектроскопически чистом виде. Из этих первых природных пигментов выделен только II. Спектроскопич. свойства II указывают на структуру в-ва с 1 двойной и 5 тройными связями:  $\text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CH}_2$  (III). Характерный спектр III найден пока в корнях 12 видов растений сем. *slsjonocvetnykh*. Исследованы садовые виды *Helipterum*: *H. manglesil*, *H. roseum* и *H. sa-dfordii*. Среднее содержание эфирного масла в цветах (а также в листьях и стеблях) 0,05%. УФ-спектр не показал селективного поглощения (СП) ниже 3500 А. Корни повторно извлечены ацетоном при  $\sim 20^\circ$  Р-р липоидов в петр. эфире хроматографирован на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; р-ры в петр. эфире содержали только в-ва СП ниже 2600 А. Р-ры в петр. эфире с 1%  $\text{C}_6\text{H}_6$  вымывали хромофор I. Увеличение кол-в  $\text{C}_6\text{H}_6$  до 5% дало сперва смеси I и II, затем чистый II. Хроматография остатка (после извлечения эфиром  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и удаления р-рителя в вакууме) проведена со смесью 20%  $\text{C}_6\text{H}_6$  в петр. эфире. Выделено немного II и смесь оранжево-красных в-в, среди них в-во с  $\lambda_{\text{макс}}$  4380 А (IV); в чистом виде IV не удалось выделить; полиеновый хромофор с широким и неопределенным  $\lambda_{\text{макс}}$  при 3545 и 3320 А выделен легче, чем IV. В последних фракциях преобладал пигмент 3985, спектроскопически сходный с I. Он был выделен повторной хроматографией IV. Все фракции, в которых преобладал II, соединения и повторно хроматографированы. Из остатка после удаления р-рителя выделены желтые, нестойкие кристаллы II. В течение нескольких минут при  $\sim 20^\circ$  II превратился в черную, неаустеримую массу, не поддающуюся исследованию. При работе с разб. р-рами разложение II протекало очень медленно (ср. микомия и изомикомия). При каталитич. гидрировании II дает

стойкое пергидросоединение (V), с. пл.  $-14^{\circ}$ . При хроматографии на  $Al_2O_3$  в петролейно-эфирных р-рах найдено в-во без СП. При вымывании петр. эфиром с 20%  $C_6H_6$  получены II. При вымывании петр. эфиром с 50%  $C_6H_6$  и эфиром получены фракции с широкими и неопределенными спектрами. *Gnaphalium silvaticum* L. и *Blumea lacera* D. С. Экстракт корней хроматографирован на  $Al_2O_3$ ; фракции, вымытые петр. эфиром, не показали СП. С 20%  $C_6H_6$  в петр. эфире получено 362 мг чистого II (рассчитанное кол-во III 3%). Из р-ра в петр. эфире выделены желтые кристаллы II. При вымывании петр. эфиром с 60%  $C_6H_6$  и чистым  $C_6H_6$  выделен другой пигмент:  $\lambda_{\text{макс}}$  3485, 3250, 3055, 2872, 2675, 2560 А,  $\Delta\nu_{\text{макс}}$   $10-12$  62,3, 58,9, 62,6. Расстояние между максимумами показывает, что это хромофор ацетиленового ряда; приведенные  $\lambda_{\text{макс}}$  очень близки к  $\lambda_{\text{макс}}$  симметричных диэтринов (см. Lofgren N., Acta chem-scand., 1949, 3, 82; Hellström B., Lofgren N., там же, 1952, 6, 1024; Stavholt K., Sørensen N. A., там же, 1950, 4, 1567). *Blumea lacinata* D. С. Эфирное масло корней (ЭМК) хроматографировано, как описано выше. С 20%  $C_6H_6$  в петр. эфире получено в-во со спектром III. При большем содержании  $C_6H_6$  и эфиром получены широкие и неопределенные спектры. Эфирное масло корней и листьев *Pulicaria vulgaris* Gaertn. хроматографировано, как описано выше. Фракции, вымытые петр. эфиром, показали поглощение ниже 2600 А. С 10%  $C_6H_6$  в петр. эфире получены  $\lambda_{\text{макс}}$  4103, 3780, 3520, 3290 А. Применение 20%  $C_6H_6$  дало фракции с широкой и слабой полосой поглощения при 3300 А. ЭМК *Sanvitalia procumbens* Lam. (0,44%) хроматографировано на  $Al_2O_3$ . Р-ры в петр. эфире не показали СП в УФ-области. С 50%  $C_6H_6$  в петр. эфире получен II,  $\lambda_{\text{макс}}$  4100, 3780, 3520, 3190 и 2865 А. Последующее вымывание эфиром дало фракцию с широкой полосой поглощения при 3300 А. *Xanthium* (неизвестного вида). Неочищ. ЭМК показало острый пик при 2870 А. После хроматографии первая четверть петролейно-эфирных фильтратов содержала большие кол-ва углеводов без СП в УФ-области. Фракции, полученные с 50%  $C_6H_6$ , в петр. эфире, показали пики, характерные для II. Р-ритель упарен и остаток повторно хроматографирован с 8, 16, 25 и 50%  $C_6H_6$  в петр. эфире. Р-ры с 25%  $C_6H_6$  показали УФ-спектр II. При хроматографии на  $Al_2O_3$  эфирного масла листьев и стеблей р-р, полученный с 10%  $C_6H_6$  в петр. эфире, показал УФ-спектр, близкий к спектру 1-фенил-н-ундекадиен-7,9-тринна-1,3,5, (VI); VI был недавно выделен из некоторых видов *Coreopsis*. Полученный ИК-спектр также соответствовал спектру VI. Эфирное масло цветов, а также листьев и стеблей (16%) *Xanthium strumarium* L. не показало СП. ЭМК хроматографировано на  $Al_2O_3$  и вымыто 10 и 20%  $C_6H_6$  в петр. эфире. В р-ре с 20%  $C_6H_6$  обнаружены характерные пики II. *Synedrella nudiflora* Gaertn. Эфирное масло цветов извлечено ацетоном; оно не показало СП в УФ-области. ЭМК хроматографировано на  $Al_2O_3$ ; в р-ре, полученном с 20%  $C_6H_6$  в петр. эфире, найдена фракция с УФ-спектром II. Приведены кривые УФ-спектров: I, II, 3,985 и полиеновой фракции из *Helipetrum* и II из *Xanthium* (в гексане); ИК-спектров: II в  $CHCl_3$  (с 18%;  $l$  0,05 мм) и додека-диен-1,11-тетраин-3,5,7,9 в  $CCl_4$  (с 7%;  $l$  0,05 мм). Сообщение XIX см. РЖХим, 1956, 32642.

**71838.** Гладноловая кислота. Часть III. Строение норизогладноловой, дигидрогладноловой и циклопальной кислот. Данкансон, Гров, Зилан (Gladolic acid. Part III. The structures of norisogladolic acid, dihydrogladolic acid, and cyclopolic acid. Duncan L. A., Grove John Frederick, Zealley J.), J. Chem. Soc., 1953, Nov., 3637—3645 (англ.).

Окислением 3-формил-7-метокси-6-метилфталида (I) получена изогладноловая к-та (II), чем подтверждено, что II есть 7-метокси-6-метилфталидкарбоновая-4 к-та (Grove, Biochem. J., 1952, 50, 648). Установлено, что норизогладноловая к-та, т. пл.  $274^{\circ}$  (разл.; из сп.), получаемая нагреванием II (10 мин.) с HBr (к-той), является 5-окси-6-метилфталидкарбоновой-4 к-той (III). Взаимодействуя 2 дня при  $\sim 20^{\circ}$  с эфирным р-ром  $CH_2N_2$  в  $CH_3OH$  III (100 мг) дает смесь метилового эфира 5-метокси-6-метилфталидкарбоновой-4 к-ты (IV), выход 53 мг, т. пл.  $132^{\circ}$  (из  $CH_3OH$ ), и метилового эфира II (V), выход 30 мг, т. пл.  $142^{\circ}$  (из  $CH_3OH$ ); смешанная проба IV и V не дала снижения т-ры плавления. Нагреванием III (0,79 г) при  $180^{\circ}$  с хинолином и хромитом Si получают смесь 5-окси-6-метилфталида (VI), выход 321 мг, т. пл.  $244^{\circ}$  (после сублимирования при  $160-180^{\circ}/10^{-5}$  мм; из сп.), 5-метокси-6-метилфталид, т. пл.  $144^{\circ}$  (из воды), идентичного полученному таким же путем из II, и 7-окси-5-метилфталида (VII), строение которого установлено по ИК-спектру, выход 28 мг, т. пл.  $127^{\circ}$  (после сублимирования при  $80-100^{\circ}/10^{-4}$  мм; из  $CH_3OH$ ), 7-метокси-6-метилфталид, т. пл.  $118^{\circ}$  (из  $CH_3OH$ ). Кипячением 2 часа с  $CH_3OH$  (30 мл), содержащим 10% HCl (к-ты), III (75 мг) превращают в смесь идентифицированных по ИК-спектру метилового эфира III (VIII), выход 36 мг, после хроматографии на  $Al_2O_3$  и промывания  $C_6H_6$  т. пл.  $212^{\circ}$  (из  $CH_3OH$ ), и метилового эфира 7-окси-6-метилфталидкарбоновой-4 к-ты (IX), выход 24 мг после промывания хроматограммы смесью  $C_6H_6$  с 1%  $CH_3OH$  т. пл.  $197^{\circ}$  (из  $CH_3OH$  или бзл.). Обработкой р-ра VIII (20 мг в 4 мл  $CH_3OH$ )- $CH_2N_2$  ( $20^{\circ}$ , 1 день) или IX (20 мг в 5 мл  $CH_3OH$ ,  $20^{\circ}$ , 2 дня) получают V, выход соответственно 9 и 16 мг, т. пл.  $142^{\circ}$  (из  $CH_3OH$ ). Взаимодействием 28 мг VIII с 0,2 мл  $CH_3J$ , 5 мл ацетона и 0,2 г  $K_2CO_3$  (кипячение 3 часа) получают IV, выход 8 мг, т. пл.  $128^{\circ}$ , а из IX (25 мг, 8,5 часа) — этим же путем V, выход 5 мг, т. пл.  $144^{\circ}$  (из  $CH_3OH$ ).

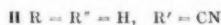
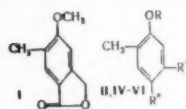


[I R =  $CH_3$ , R' = CHO; II R =  $CH_3$ , R' = COOH; III R = H, R' = COOH; IV, V R =  $CH_3$ , R' = COOCH<sub>3</sub>; VI, VII R = R' = H; VIII, IX R = H, R' = COOCH<sub>3</sub>; X R = CHO; XI R =  $CH_2OH$ ]

Получение гладноловой к-ты (X) при окислении дигидрогладноловой к-ты (XI), т. пл.  $135-136^{\circ}$  (разл.; из этилацетата+бзл.); диацетат, т. пл.  $70^{\circ}$ , в кислой и 6-метокси-5-метилфталидкарбоновой-7 к-ты (XII), т. пл.  $216^{\circ}$ ; 6-окси-5-метилфталидкарбоновая-7 к-та (XIII), из XII нагреванием 20 мин. при  $100^{\circ}$  с HBr (к-той) ( $d$  1,25), т. пл.  $198^{\circ}$ , в щел. среде, а также ацетата XI при восстановлении ацетата X, подтверждают данные УФ- и ИК-спектров о том, что XI в зависимости от pH является 3-окси-4-оксиметил-7-метокси-6-метилфталидом,  $\lambda_{\text{макс}}$  (pH 2,9) 297 мμ ( $lg \epsilon$  3,73), или 2-формил-2-оксиметил-6-метокси-м-толуиловой к-той,  $\lambda_{\text{макс}}$  276 мμ ( $lg \epsilon$  3,08). Предположено, что промежуточным продуктом при восстановлении XI по Клемменсену в 7-метокси-4,6-диметилфталид (XIV) является I, механизм образования которого не выяснен. Спектроскопически установлено, что циклопальная к-та (XV), т. пл.  $147-148^{\circ}$  (разл.); триацетат, т. пл.  $144^{\circ}$  в негидролизующих р-рителях является 3,5-диокси-4-оксиметил-7-метокси-6-метилфталидом, из которого кипячением с разб. минер. к-той получают 4-формил-5-окси-7-метокси-6-метилфталид, а восстановлением по Клемменсену и метилированием — 5,7-диметокси-4,6-диметилфталид. На аналогично строения XV и XI указывает образова-

ние 4-окси-7-иод-6-метокси-5-метилфталида при взаимодействии XV с NaOH. I получают нагреванием (несколько минут) при 300° 3 мг XI с 0,3 мл 2 н. HCl, выход 2,5 мг, или восстановлением X (см. ссылку выше), т. пл. 173°; XIV (восстановлением I по Клемменсену), т. пл. 112°. Для получения II р-р 27,4 мг I в 0,108 н. NaOH окисляют при охлаждении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 мл и через 24 часа еще 1 мл), выдерживают 24 часа и подкисляют; после стояния (4 часа, 0°) экстрагируют эфиром и промывают NaHCO<sub>3</sub>; из щел. и эфирного р-ров выделяют 10,6 мг II, т. пл. 234° (из воды). 27 мг I в 3 мл CH<sub>3</sub>OH окисляют 18 час. смесью 15 мл 0,108 н. NaOH и 10 мл 0,1 н. J<sub>2</sub> при ~ 20°, экстрагируют этилацетатом и получают 10 мг II, т. пл. 236°. Р-р 20 мг I в CH<sub>3</sub>COOH окисляют CrO<sub>3</sub>, выход II 10 мг, т. пл. 234°. Взаимодействием II с эфирным р-ром CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>OH получают V, т. пл. 142—143° (из CH<sub>3</sub>OH); обнаружены две формы V, различающиеся ИК-спектрами в твердом виде. Для получения X 17 мг XI в 2 мл CH<sub>3</sub>COOH окисляют 12 час. р-ром 12 мг CrO<sub>3</sub> в 0,5 мл воды, разбавляют водой, экстрагируют CHCl<sub>3</sub> и сублимируют при 160°/10<sup>-2</sup> мм, выход 4,5 мг, т. пл. 158—160° (из воды). 20 мг XI в 3 мл 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> окисляют при 90° водн. р-ром 15 мг KMnO<sub>4</sub>, выход 6 мг, т. пл. 154° (из воды). Смесью р-ра 10 мг XI в 0,1 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH с 1,5 мл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> выдерживают 24 часа при ~ 20°, сублимируют при 160—180°/10<sup>-2</sup> мм и из эфирного р-ра промыванием NaHCO<sub>3</sub> выделяют 1,1 мг X. Кипячением 1,5 часа лактона 6-оксиметил-8-метил-4-оксобо-зо-1,3-диоксанкарбоновой-5 к-ты (синтезированного описанным ранее методом (РЖХим, 1954, 32354)) с 3 н. NaOH получают XIII, т. пл. 198 (из воды). Нагреванием 2,5 часа при 175—190° XIII с хинолином и хромитом Si получают 6-окси-5-метилфталид (XVI). Кипячением 5 мин. 120 мг 6-метокси-5-метилфталида, синтезированного описанным ранее способом (Charlesworth и др., Canad. J. Res., 1945, B23, 17), с 3 мл HBr (к-той) (d 1,25) так же получают XVI, т. пл. 210° (из этилацетата). Р-р 80 мг 3-ацетокси-4-формил-7-метокси-6-метилфталида (XVII) в 10 мл спирта гидрируют 70 мин. над 15 мг PtO<sub>2</sub> в 5 мл спирта при 16°; кристаллизуя из спирта (0,7 мл) и разбавляя водой (до 2 мл), выделяют XVII, а экстрагируют эфиром, после обработки NaHCO<sub>3</sub> — ацетат XI, выход 16 мг, т. пл. 85° (из бзл. + петр. эф.), т. кип. 60—80°; диацетат XI (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O + пиридин, 20°, т. пл. 70° (из CH<sub>3</sub>OH); XI, гидролизом ацетата (3,1 мг + 0,1 мл 2 н. NaOH, 4 часа, ~ 20°), выход 2,2 мг, т. пл. 132°. Все т-ры плавления исправлены. Приведены данные, ИК-спектров для III—IX, XI, XV, XVI и УФ-спектра для XI. Часть II см. РЖХим, 1956, 14577.

**71839. Гладиоловая кислота. Часть IV. Синтез 5-метокси-6-метилфталида.** Гарднер, Гров (Gladiolic acid. Part IV. Synthesis of 5-methoxy-6-methyl phthalide. Gardner D., Grove John Frederick, J. Chem. Soc., 1953, Nov., 3646—3647 (англ.)). Синтезирован 5-метокси-6-метилфталид (I) исходя из нитрила 3-окси-*n*-толуиловой к-ты (II). 1 г II добавляют по частям к 2 г HNO<sub>3</sub> (d 1,42) при -5°, через 10 мин.



выливают на 20 г льда и получают смесь нитрила 3-окси-2-нитро-*n*-толуиловой к-ты (III), выход 31%, т. пл. 144—145° (из сп.), и нитрила 5-окси-2-нитро-*n*-толуиловой к-ты (IV), выход 19%, т. пл. 210—211° (разл.; из бзл.). Кипячением 2 часа 0,2 г III с 5 мл 2 н. NaOH и сублимированием при 120—130°/10<sup>-1</sup> мм получают 3-окси-2-нитро-*n*-толуиловую к-ту, выход 0,14 г, т. пл. 182—184° (из бзл.). 450 мг IV кипятят 10 час. с 10 мл 2 н. NaOH и остаток (200 мг) после

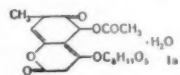
отгонки эфира сублимируют при 130—140°/10<sup>-1</sup> мм, получают 5-окси-2-нитро-*n*-толуиловую к-ту, выход 160 мг, т. пл. 182° (из толуола); амид, т. пл. 221° (разл.; из эф.); 5-метокси-2-нитро-*n*-толуиловую к-ту (V), т. пл. 172° (после сублимирования при 145°/10<sup>-1</sup> мм из бзл.). Р-р 0,2 г V в 10 мл спирта гидрируют над скелетным Ni при 20°, сублимируют при 1.0°/10<sup>-2</sup> мм, получают 2-амино-5-метокси-*n*-толуиловую к-ту (VI), выход 130 мг, т. пл. 202° (разл.; из сп.); ацетат (кипячением 1 час с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O), т. пл. 208° (из сп.). Р-р 50 мг VI в 10 мл эфира добавляют 10 мин. к р-ру 0,2 г LiAlH<sub>4</sub> в 10 мл эфира, кипятят 3 часа, разлагают, приливают 25 мл 10%-ного NaOH, экстрагируют эфиром, сублимируют при 90°/10<sup>-1</sup> мм и получают 2-амино-5-метокси-4-метилбензиловый спирт, выход 40 мг, т. пл. 112° (из петр. эф. с т. кип. 60—80°). Смесью 40 мг последнего, 0,5 мл HCl (d 1,18) и 0,5 мл воды обрабатывают при 0° р-ром 30 мг NaNO<sub>2</sub> в 0,5 мл воды и приливают при 80° к р-ру 0,16 г KCN и 0,14 г CuSO<sub>4</sub> в 2 мл воды, нагревают 30 мин. при 100° и экстрагируют эфиром; остаток после отгонки эфира кипятят 7 час. с 1 мл 2 н. NaOH, подкисляют, экстрагируют эфиром и сублимируют при 100°/10<sup>-1</sup> мм, получают I, выход 6,5 мг, т. пл. 144° (из воды); смешанная проба с 6-метокси-5-метилфталидом, т. пл. 115—120°. ИК-спектры синтезированного I и полученной декарбоксилированной нризогладидиоловой к-ты (см. часть III, пред. реф.) идентичны. Все т-ры плавления исправлены.

**71840. Гладиоловая кислота. Часть V. Синтез некоторых метоксибензотрикарбонных кислот.** Гарднер, Гров, Исмей (Gladiolic acid. Part V. Syntheses of some methoxybenzotricarboxylic acids. Gardner D., Grove John Frederick, Ismay Doreen, J. Chem. Soc., 1954, June, 1817—1819 (англ.)). В связи с установлением строения гладиоловой к-ты синтезированы некоторые метоксибензотрикарбонные к-ты. Окислением 2-метокси-3,4-диметилацетатофенона (I) и 4-метокси-2,3-диметилацетатофенона (II), полученных перегруппировкой по Фрису из 2,3-диметилфенилацетата (III) и последующим метилированием, синтезированы соответственно, 3-метоксибензол-1,2,4-трикарбонная (IV) и 4-метоксибензол-1,2,3-трикарбонная (IVa) к-ты. Из 2-метокси-4,5-диметилацетатофенона получена 5-метоксибензол-1,2,4-трикарбонная к-та (V), выход 50%, т. пл. 222—223° (испр.; разл., из этилацетата), триметиловый эфир, т. пл. 62° (испр., из низкипящего петр. эф.); из 4-метокси-2,5-диметилацетатофенона — 2,5-дикарбокси-4-метоксифенилглиоксидовая к-та, выход 52%, т. пл. 216—219° (испр.; разл., из воды), которую дальнейшим окислением KMnO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> превращают в V (выход 36%). Окислением 4-метокси-2,6-диметилбензальдегида получен моноэтиловый эфир 5-метоксибензол-1,2,3-трикарбонной к-ты (VI, к-та VII), т. пл. 177—178° (испр.; разл., из воды), диметиловый эфир VII, т. пл. 16° (испр., из CH<sub>3</sub>OH). Гидролиз VI привел к VII, выход 57%, т. пл. 211—212° (испр., разл.), ангидрид, полученный сублимированием VII при 200°/0,1 мм имеет т. пл. 198° (испр.), триметиловый эфир VII, т. пл. 85° (испр.). Описанным ранее способом (Posternak, Helv. chim. acta, 1940, 23, 1046) получена 6-метоксибензол-1,2,4-трикарбонная к-та, т. пл. 258° (испр., разл.) триметиловый эфир, т. пл. 145° (испр.). Подтверждено, что 3,5-диметилфенилацетат, будучи перегруппирован при 100°, не дает 4-окси-2,3-диметилацетатофенона (VIII), а 2,5-диметилфенилацетат-2-окси-3,6-диметилацетатофенона. Смесью 10 г III, 15 г AlCl<sub>3</sub> и 50 г (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) перемешивают 48 час. при 20° и выливают на смесь льда и конц. HCl, получают VIII, выход 5,3 г, т. пл. 145° (испр.), семикарбазон, т. пл. 226° (испр., разл., из сп.). Метилирование 2 г VIII диметилаульфатом в присутствии 20%-ного NaCN приводит к II, выход 2 г, т. пл. 33° (испр., из низкипящего петр. эф.), семикарбазон, т. пл. 216° (испр., разл., из сп.). Смесью 10 г AlCl<sub>3</sub> и 10 г III нагревают

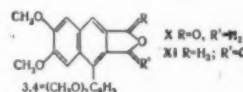
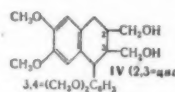


1 час при 130° и выливают на смесь льда и HCl, получают 2-окси-3,4-диметилацетофенон (IX), выход 6,2 г, т. кип. 140°, 12 мм. Кипячением (6 дней) смеси 2,5 г IX, 12 г CH<sub>3</sub>N, 2,5 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 50 мл ацетона, прибавляют CH<sub>3</sub>N, получают I, выход 0,8 г, т. кип. 104°, 2 мм, ИК-спектр 1690 см<sup>-1</sup>, семикарбазон, т. пл. 196° (испр. из сп.). К суспензии 0,4 г I в 10 мл насыщ. р-ра Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> прибавляют при 60° в течение 30 мин. 25 мл 5%-ного KMnO<sub>4</sub>, затем еще 75 мл этого р-ра, кипятят 6 час., обрабатывают CH<sub>3</sub>CN, подкисляют и экстрагируют 24 часа этилацетатом. После окисления непрореагировавшего I при 100° смесью 10 мл 3 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 25 мл 5%-ного KMnO<sub>4</sub>, подкисления и экстракции этилацетатом получают IV, выход 18%, т. пл. 198—200° (испр., разл., из воды или ацетона + бэл.), триметиловый эфир, т. пл. 75° (испр., из CH<sub>3</sub>OH), ангидрид (получен сублимированием к-ты при 160—180°, 0,1 мм), т. пл. 165—168° (испр.). Аналогично из II получена IVa, выход 26%, т. пл. 222° (испр., из воды), триметиловый эфир, т. пл. 92° (испр., из CH<sub>3</sub>OH), ангидрид (сублимированием к-ты при 200—210°, 0,1 мм), т. пл. 222° (испр.). Смешанные пробы IV и триметиловых эфиров к-т, синтетической и полученной окислением гладиоловой к-ты, не дали снижения т. пл., ИК-спектры также идентичны. С. К. 71841. Химия растений рода *Coprosma*. Часть IX. Структура асперулозида. Бригс, Кейн Chemistry of the *Coprosma* genus. Part IX. The constitution of asperulose. Briggs Lindsay H., Cain B. F., J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4182—4193 (англ.)

В результате хим. и спектроскопич. исследования асперулозида (I) и его производных предложено для I фла- Ia. I получен экстрагированием сухой коры (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, т. пл. 131,5—132°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —200,4°; идентифицирован через тетраацетат (II), т. пл. 154,5—155°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —128,6° (с 0,65; сп.), и трибензоат, т. пл. 168—168,5° (см. часть VIII, РЖХим, 1955, 52031). Из 200 мг I и 1,76 г n-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl в 2,5 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N (50°, 1 час) получен при выливании в 100 мл ледяной воды три-л-нитробензоат, выход 85%, т. пл. 222—222,5° (из смеси этилацетат-сп.; 2:3). Бромирование I в CH<sub>3</sub>OH (нагревание 15 мин., 50°; осаждение эфиром) приводит к диметоксидибромпроизводному C<sub>2</sub>H<sub>28</sub>O<sub>13</sub>Br<sub>2</sub> (смола, затвердевающая при стирании с лигроином), т. разл. 178° (из 15%-ного CH<sub>3</sub>OH), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —23,6° (с 0,55; сп.). Бромирование II в смеси CH<sub>3</sub>OH и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N (12 час., ~20°, выпаривание в вакууме при 100°) приводит к метоксидибромпроизводному II, C<sub>2</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>Br<sub>2</sub> (III), т. разл. 154,5—155° (из 85%-ного сп.). Бромирование II в лед. CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (1 час ~20°, 15 мин. при 100°) приводит к ацетоксидибромпроизводному C<sub>2</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>, т. пл. 183,5—184° (из сп.). В тех же условиях III дает ацетоксидибромпроизводное тетраацетилбромдигидрометоксинасперулозида, т. пл. 190,5—191° (из 90%-ного сп.). Гидрирование II (Pd/C или PtO<sub>2</sub>) приводит к β-(4-метил-3-оксоциклопентан-2-ил)-β-тетраацетилглюкопиранозилоксипропионовой к-те (IV), выход 43%, т. пл. 185—185,5° (из 85%-ного CH<sub>3</sub>OH), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —84,1° (с 1,2; сп.); метиловый эфир, т. пл. 109,5—110° (из 65%-ного CH<sub>3</sub>OH). При нагревании IV с C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N (200°, 2 часа), затем с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (100°, 2 часа), охлаждении и выливании в 2 н. HCl получен 2-метил-5-(1'-тетраацетилглюкопиранозилоксиэтил)-циклогексанон, C<sub>2</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>·H<sub>2</sub>O (V), выход 78%, т. пл. 167—167,5° (из 50%-ного CH<sub>3</sub>OH). Гидролиз IV и V (кипячая 2 н. HCl) приводит к растворимому в воде кетону, выделенному в форме бис-2,4-динитрофенилгидразона (VI), т. пл. 224,5—225° (из этилацетата или C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Окисление IV перманганатом в щел. среде приводит к к-те, т. пл. 78—79° (из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); высказано предположение, что она представляет собою α-метилглутаровую к-ту. Озомирование дигидрокарвона с последующим гидролизанием (Pd/C) приводит к фракциям а. т. кип. 25—120°/4 мм, и б, 120—128°/4 мм. Фракция б дает семикарбазон (его дает и фракция а),



т. пл. 207—208° (из 60%-ного сп.), оксим, выход 72%, т. пл. 195—196° (из сп.), и бис-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 241,5—242° (из этилацетата или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>); ИК-спектр последнего идентичен спектру VI. Полимер, образующийся при кипячении эквимольных кол-в толухинола и толухинона с 2 н. HCl или 2 н. NaOH, идентичен полученному при кислотном гидролизе I (с доступом O<sub>2</sub> воздуха). Р. Т. 71842. Исследование продуктов обмена *Aspergillus versicolor*. II. Физические и химические свойства, а также химическое строение стеригматоцистина. 1, 2. Хацула, Куяма, Тэрасима (*Aspergillus Versicolor* の代謝産物に關する研究. 第2報. Sterigmatocystin の理化學的性質及び化學構造. その1~2. 初田勇一, 久山眞平, 寺島典二), Япон. 農藝化學會誌, 1954, 28, № 12, 992—1101 (япон.; рез. англ.) Стеригматоцистин (I) C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, т. пл. 244—245° содержит по одной окси-, метокси- и метилendioксигруппе и окрашивается с FeCl<sub>3</sub> в сине-фиолетовый цвет. При действии на I конц. HJ или AlCl<sub>3</sub> получен 1,3,8-триоксикантон, а при окислении KMnO<sub>4</sub> с последующим нагреванием до 220—300° 1-метокси-3,8-диоксикантон. Сравнение ИК-спектров I и кантона показало, что I не содержит СО-группы. На этом основании для I предложена фла- Ia. Сообщение I, см. РЖХимБх, 1956, 9643. Н. Т. 71843. Изучение флавоноидов, содержащихся в китайских лекарственных средствах. IV. Флавогликозид из цветов *Buddlea officinalis* Maxim. Цзэн Гуан-фан, Чжан Синь (國藥中黃鹼類化學成分的研究. 第四報. 四川產密蒙花的成分. 曾廣方, 章辛), 藥學學報, Яосюэ сюэбао, Acta pharm. sinica, 1953, 1, № 2, 84—94 (кит.) Изучалось строение флавогликозида C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub> (I), т. пл. 263°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —110,7° (в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N), выделенного из цветов *Buddlea officinalis* Maxim., являющихся сырьем для получения глазного средства под названием ми-монг-хуа. Кислый гидролиз I приводит к агликону C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (II), т. пл. 260°, с одновременным образованием глюкозы и рамнозы (по одной молекуле). При щел. (спирт. р-р KOH) гидролизе II дает по одной молекуле флороглюцина и анисовой к-ты. Наряду со спектроскопич. данными, это дает основание считать, что II представляет собою акацетин, а I, по всей вероятности, идентичен линарину (Zemplén, Bognár, Ber., 1941, 74, 1818). Р. Т. 71844. Конидендрин. II. Стереохимия и реакции лактонного кольца. Кисни, Шиллинг, Хирон, Гоин (Conidendrin II. The stereochemistry and reactions of the lactone ring. Cisney Merle E., Shiling Wilbur L., Hearon W. M., Coheen David W.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 20, 5083—5087 (англ.) Синтезирован изомер полученного ранее диметил-α-конидендрина (I) (см. сообщение I Hearon W. M. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4005) диметил-α-ретродендрин (II), в котором лактонное кольцо расположено



как в педофиллотоксине. II, как и I, не обладает способностью задерживать рост новообразований. Получением C<sub>(2)</sub>-эпимера диметил-(+)-изолабрирезнола (III), для которого предложено название диметил-β-конидендрин-спирт (IV), доказано, что II, диметил-α-конидендрин-к-та (V) и III имеют конфигурацию (—)-α-конидендрина. 0,26 моля I окисляют щел. р-ром NOBr

(Erdtman H., Ann., 1934, 513, 229). Отделив выпавший кетон фильтрованием, разрушают избыток НОВг бисульфитом, прибавляют 1400 мл смеси  $H_2SO_4$  с водой (1:2,5); спустя 12 час. фильтруют и растворяют осадок в горячем р-ре 100 г  $Na_2CO_3$  в 1 л воды; фильтрат подкисляют (160 мл лед.  $CH_3COOH$ ); V, выпавшую при охлаждении, растворяют в 135 мл горячей лед.  $CH_3COOH$  и осаждают водой (80 мл); выход V 43%. т. пл. 188—189°. Из V действием  $CH_3COCl$ ,  $(CH_3CO)_2O$  или  $SOCl_2$  получают ангидрид V (VI) с выходом 65% (из  $C_6H_6$ ; 2:30) или 80% (из  $(CH_3CO)_2O$ ); т. пл. (погружение капилляра при 185°) 220—222°  $[\alpha]^{25}_D - 7,3^\circ$  (с 1,5; ацетон). К 0,063 моля VI в 1500 мл ацетона (45°) прибавляют 50 мл конц.  $NH_4OH$  в 125 мл ацетона (при этом образуется преимущественно менее растворимый  $C_{(3)}$ -моноамид). Осадок растворяют в 2 л воды + 200 мл ацетона, фильтруют и осаждают 300 мл 2 н.  $HCl$ . Получают  $C_{(3)}$ -моноамид V (VII), выход 79%, т. пл. 225—227° (из  $CH_3COOH$ -воды; 1:2,  $[\alpha]^{25}_D + 50^\circ$  (с 0,6; диоксан). Взвесь 0,045 моля VII в смеси 350 мл диоксана и 70 мл  $CH_3OH$  этерифицируют ( $CH_3N_2$ , 12 час.) и выпаривают в вакууме; выход метилового эфира VII (VIII) 68%, т. пл. 230—231° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 51^\circ$  (с 0,7; диоксан). К VI (из 0,03 моля V) в 150 мл ацетона прибавляют 0,2 моля  $(CH_3)_2NH$  (23,5%-ный водн. р-р) в 100 мл ацетона; выпаривают в вакууме, сироп растворяют в 150 мл воды, подкисляют 6 н.  $H_2SO_4$ , извлекают  $CHCl_3$  и выпаривают в вакууме, остаток N,N-диметилпроизводного VII (IX) пересаждают, прибавляя 100 мл *изо*- $C_3H_7OH$  к р-ру IX в 50 мл кипящего  $CHCl_3$ , выход 66,2%, т. пл. 167—168,5°  $[\alpha]^{25}_D + 27^\circ$  (с 5; ацетон); с  $CH_2W_2$  дает некристаллич. метиловый эфир. Из маточного р-ра выделено кристаллич. в-во, т. пл. 126—129° (из ацетона),  $[\alpha]^{25}_D + 61^\circ$  (с 3; ацетон), вероятно изомер IX, содержащий замещ. карбамидную группу при  $C_{(3)}$ . К р-ру 9,6 г VIII в диоксане прибавляют 50 мл эфир. р-ра  $LiAlH_4$  (~0,4 M); спустя 30 мин. осторожно прибавляют воду, кипятят, подщелачивают, извлекают  $CHCl_3$ , сильно подкисляют и кипятят 2 часа, прибавив избыток  $NaHCO_3$ , извлекают  $CHCl_3$  и получают из экстракта II, выход 55%, т. пл. 189,5—191,5° (из  $CH_3OH$ -хлф.; 4:1)  $[\alpha]^{25}_D - 58^\circ$  (с 2,1; ацетон), —90° (с 3,1; хлф.). При осторожном подкислении р-ра II в горячей разб. щелочи получают диметилретродендровую к-ту, т. разл. 185—187°  $[\alpha]^{25}_D + 31^\circ$  (с 2,6; ацетон), +35° (с 2,1; хлф.). Восстановление в тех же условиях сиропобразного метилового эфира IX также приводит к II, выход 18%. Кипячение II (20 час.) с  $CH_3ONa$  в  $CH_3OH$  не приводит к эпимеризации; при последующем подкислении и релактонизации получают неизменный II. Дегидрирование I (1 г I, 1,03 г N-бромсукцинимид, 0,0357 г  $(C_6H_5CO)_2O_2$  в 100 мл  $CCl_4$ , кипячение 30 мин., горячее фильтрование приводит к лактону (X), выход 40%, т. пл. 209—211° (из  $CH_3OH$ -хлф.). Дегидрирование II в тех же условиях приводит к лактону (XI), выход 23%, т. пл. 245—249°. При восстановлении II (1,084 г в 60 мл диоксана + 10 мл эфир. р-ра  $LiAlH_4$  (~0,5 M) получен моногидрат III, выход почти колич., т. пл. 168—172°,  $[\alpha]^{25}_D + 21^\circ$  (с 0,5; сп.); идентифицирован через описанный ранее ангидриодiol (Haworth R. D., Wilson L., J. Chem. Soc., 1950, 71), полученный из III с выходом 70%, т. пл. 149—150°,  $[\alpha]^{25}_D - 52^\circ$  (с 2,1; хлф.). Действием избытка спирт. р-ра  $CH_2N_2$  на 3,0 г кондендровой к-ты (XII) (оксикислота I) в 160 мл этилацетата + 125 мл  $CHCl_3$  получен ее метиловый эфир

(XIII), выход 2,7 г, т. пл. 125—126,5° (из *изо*- $C_3H_7O_2$  +  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 44^\circ$  (с 2,5; ацетон). При восстановлении 1 г XIII в 50 мл  $C_6H_6$  (60 мл эфирного р-ра  $LiAlH_4$  (~0,02 M) получен III, выход колич., т. пл. 164—167° (из разб.  $CH_3OH$ , затем из бzl.).  $\beta$ -Изомер XII дает с избытком  $CH_2N_2$  метиловый эфир (XIV), т. пл. 94—97° (размягчение при 88°),  $[\alpha]^{25}_D + 60^\circ$  (с 3,5; ацетон); очистка XIV затруднена тем, что он легко переходит в диметил- $\beta$ -кондендрин (XV). Восстановление XIV приводит к IV, т. пл. 106—111° (из бzl.-циклогексана; 2:1); при нагревании, по-видимому, имеет место образование ангидро- $\beta$ -диола (XVI), т. пл. 97—98,5°. Восстановлением 20 г XV в 350 мл смеси эфир- $C_6H_6$  (1:2,5) избытком  $LiAlH_4$  в 225 мл эфира получено 8 г IV-0,25  $C_6H_6$ , т. пл. 131—132°,  $[\alpha]^{25}_D + 41^\circ$  (с 4,0; хлф.). При восстановлении диметилового эфира V, т. пл. 148—149°, в условиях, описанных для XIII, образуется III, выход 74%, т. пл. 166—172°. Восстановление ( $LiAlH_4$ ) 1 г X в 400 мл  $C_6H_6$  приводит к 2,3-бис-(оксиметил)-6,7-диметоксик-4-(3',4'-диметоксифенил)-нафталину; т. пл. 188—189° (из  $CH_3OH$ -хлф.). 1,5 г IV нагревают (30 мин., 169°) с 3 г  $KHSO_4$ , прибавляют 20 мл горячей воды, нагревают, декантируют р-р, остаток извлекают  $CH_3OH$ , соединенные экстракты сгущают до 15 мл и разбавляют 15 мл воды; при охлаждении выпадает XVI, выход 81%, т. пл. 97—98° (из циклогексана + немного бzl.).  $[\alpha]^{25}_D - 33^\circ$  (с 3,2; ацетон), —29° (с 2,2; хлф.).

Р. Т. 71845. Изучение строения глаукарубина из *Simarouba glauca*. Хэм, Шейфер, Денкуолтер (Structural studies on glaucarubin from *Simarouba glauca*. Ham Edward A., Schafer Henry M., Denkwalter Robert G., Brink Norman G., J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 23, 6066—6068 (англ.))

Из *Simarouba glauca* экстрагирован водой и выделен глаукарубин (I),  $C_{28}H_{36}O_{10}$ , т. пл. 250—255° (разл., из сп.)  $[\alpha]^{25}_D + 45^\circ$  (с 1,7;  $C_6H_5N$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 69^\circ$  (с 0,6;  $CH_3OH$ ). По ИК-спектрам и содержанию O установлено, что I содержит 6 OH, эфирную, лактонную и CO-группы. При ацетилировании ( $CH_3CO_2O$  в  $C_6H_5N$ ) I образует пентаацетильное производное, т. пл. 224—228° (из технич. гептана C),  $[\alpha]^{25}_D + 26^\circ$  (с 2,0;  $C_6H_5N$ ), и гексапроизводное, т. пл. 161,5—163,5  $[\alpha]^{25}_D + 49^\circ$  (с 1,9;  $C_6H_5N$ ). При щел. гидролизе (1 н.  $NaOH$ , 20°, 18 час.) I разрывается эфирная связь и образуется глаукарубол (II),  $C_{20}H_{24}O_8$ , т. пл. 290—292° (разл., из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{25}_D + 38^\circ$  (с 0,8;  $C_6H_5N$ ) и к-та  $CH_3CH_2C(CH_3)(OH)COOH$ , идентифицирована по ИК-спектру. II содержит 6 OH-групп, но дает лишь пентаацетильное производное, т. пл. 199—201°,  $[\alpha]^{25}_D + 23^\circ$  (с 1,0;  $C_6H_5N$ ). Это объясняется тем, что одна из OH-групп (вероятно, третичная) не реакционноспособна вследствие пространственных затруднений. II кислотным гидролизом (0,1 н.  $HCl$ , 100°, 1 ч.) расщепляется на триоксилактон глауканол,  $C_{16}H_{20}O_5$  (III), т. пл. 229—233°.  $[\alpha]^{25}_D + 147^\circ$  (с 0,4;  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{25}_D - 65^\circ$  (с 0,1 в 0,1 н.  $NaOH$ ). Ацетилированием III превращают в  $C_{16}H_{17}O_5(COCH_3)_3$ , т. пл. 210—211°. Г. Ч.

См. также: Углеводы и родств. соед. 72044, 73246 73247, 73411, 73418. Терпены 73244, 73245. Стероиды 72950, 72975—72980. Алкалоиды 72943, 72969. Витамины 72944, 72945, 72970, 72972, 72973. Антибиотики 72983—72985, 72988. Аминокислоты и белки 73648. Др. природы в-ва 72057

## ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

71846. Новые типы макромолекул. Мелвилл (New kinds of macromolecules. Melville H. W.), J. Roy. Inst. Chem., 1954, 78, № 289—340, 307—309 (англ.) Кратко изложены методы получения блочных сополимеров. А. П.

71847. Геометрия высокополимеров. Хайм (Geometria polimerilor inalt.). Haim E.), Rev. Chim., 1956, 7, № 4, 206—213 (рум.; рез. рус., нем.) Обзор. Библ. 9 назв. Ю. Л.

71848. Двойное лучепреломление макромолекул Брагг, Пиппард (The form birefringence of macromolecules. Bragg W. L., Pippard A. B.), Acta crystallogr., 1953, 6, part 11—12, 865—867 (англ.) Математическое развитие исследования Перуца (РЖХИМ, 1956, 60881) по изменению двупреломления кристаллов гемоглобина, суспендированных в солевом р-ре. Вычислено, изменение наведенного двупреломления в зависимости от изменения показателя преломления среды для молекул различных размеров и проведено сравнение с измерениями Перуца. Из сопоставления данных установлено отношение осей молекулы гемоглобина  $a : b = 1,45$ , рентгеновским методом найдено  $a : b = 1,3$ . С. Б.

71849. Динамика полимерных молекул в разбавленных растворах: вязко-упругие свойства, двойное лучепреломление в потоке и диэлектрические потери. Зимм (Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. Zimm Bruno H.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 269—278 (англ.) На основании точного решения дифференциального уравнения, описывающего изменение конфигурации цепной макромолекулы в вязкой жидкости под действием внешних сил, получены выражения для характеристик. вязкости, величины и ориентации динамич. двойного лучепреломления и релаксационного спектра макромолекул в поле механич. и электрич. сил. Расчет проведен для абсолютно гибкой макромолекулы с учетом гидродинамич. взаимодействия между элементами цепи. Нахождение точного решения, справедливого для сил любой частоты и величины, достигается с помощью преобразования упомянутого уравнения к нормальным координатам. При этом, однако, исключается возможность учета внутренней вязкости цепи, а также других форм взаимодействия, требующих введения в уравнение нелинейных функций. И. П.

71850. Фазовое равновесие в растворах палочкообразных частиц. Флори (Phase equilibria in solutions of rodlike particles. Flory P. J.), Proc. Roy. Soc., 1956, A234, № 1196; 73—89 (англ.) Видоизмененный метод квазирешетки применен для вычисления свободной энергии растворения палочкообразных жестких молекул с учетом частичной их ориентации. Двумя предельными случаями полученного уравнения являются соотношения, характеризующие р-ры полностью ориентированных и расположенных хаотически частиц. Вычисление парц. молярных свободных энергий растворения и для р-рителя и растворенного в-ва при некотором значении параметра неупорядоченности, соответствующем минимуму свободной энергии, приводит к выводу, что при определенной концентрации р-ра происходит разделение фаз, в одной из которых частицы находятся в ориентированном (анизотропная фаза), а в другой — в произвольном (изотропная фаза) состояниях. Если теплота растворения больше нуля, концентрация анизотропной фазы резко увеличивается; в определенных условиях возможно сосуществование двух анизотропных фаз, отличающихся концентрациями растворенного в-ва. И. П.

71851. О структуре растворов. I. Изучение влияния растворителя на форму подвижных парафиновых цепей на основании реакции циклизации. Лютрингхаус,

Зихерт-Модров II. Форма молекул 1,18-дибром-октадекана и ее зависимость от природы растворителя и температуры. Вортман, Лютрингхаус (Zur Struktur der Lösungen. I. Einfluß des Lösungsmittels auf die Gestalt beweglicher Paraffinketten, ermittelt aus Ringschlußversuchen. Lüttringhaus A., Sichert-Modrow Irmengard II Über die Gestalt des 1,18-Dibromoktadekans und ihre Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur. Wortmann R., Lüttringhaus A.), Makromolek. Chem., 1956, 18—19, 511—521; 522—527 (нем.; рез. франц.)

I. В различных р-рителях исследована р-ция циклизации натриевого производного моно-(6-бромгексильного) эфира пирокатехина, которое в результате внутримолекулярного замыкания кольца относительно легко переходит в гексаметиленовый эфир пирокатехина. Скорость р-ции циклизации в значительной мере зависит от диэлектрич. постоянной р-рителя. Определение в продуктах р-ции мономеров, димеров и др. позволяет установить соотношение между внутри- и межмолекулярным замыканием цикла и вторичными р-циями. Найдено, что углеводородные р-рители растягивают молекулярную цепь и увеличивают ее жесткость, затрудняя тем самым внутримолекулярную циклизацию; в диоксане и спиртах подвижность молекул возрастает. По мере увеличения длины парафиновой цепи влияние р-рителя становится более отчетливым.

II. В процессе дальнейшей разработки методики Краткого и Вортмана (Worthmann R. Diss., Berlin, 1945; Kratky O., Worthmann R., Makromolek. Chem., 1947, 76, 263) произведены интерферометрич. измерения р-ров 1,18-дибромоктадекана в бензоле и этаноле с применением излучения Си-К $\alpha$ . Метод позволяет определить для цепной молекулы расстояние между концами, у которых находились атомы Br с явно выраженной способностью к рассеянию рентгеновских лучей, и тем самым степень свернутости цепи. Установлено влияние р-рителя на внешние размеры молекул, причем в хорошем р-рителе (бензол) расстояние между атомами брома ( $12,6 \pm 0,1$  А) больше, чем в плохом ( $10 \pm 0,2$  А). И. П.

71852. Определение молекулярного веса низкомолекулярных полистиролов методом светорассеяния. (Краткое сообщение). Брейтенбах (Molekulargewichte niedermolekularer Polystyrole aus Streulichtmessungen (Kurze Mitteilung). Breitenbach J. W.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 2, 369—371 (нем.)

Методом светорассеяния определены мол. веса двух фракций полистирола, полученного полимеризацией стирола в присутствии четыреххлористого углерода, нефракционированного полистирола, полученного при полимеризации перекисью дихлорбензола, и сополимера стирола с хлоранилом. Применительно к чистым фракциям полистирола дано объяснение расхождению между значениями мол. веса, определенного по вязкости, осмотич. давлению и содержанию конечных групп. И. П.

71853. Зависимость между характеристической вязкостью и молекулярным весом полимеров. Новое уравнение. Палит (Intrinsic viscosity-molecular weight relationship of high polymers: A new equation. Palit Santil R.), Indian J. Phys., 1955, 29, № 2, 65—80 (англ.)

Для нахождения общего уравнения зависимости характеристик. вязкости р-ров  $[\eta]$  от молекулярного веса  $M$  полимеров, не содержащих произвольных констант, используется ф-ла Теланга (Telang S. S., J. Chem. Phys., 1949, 17, 536) для абсолютной вязкости  $\eta$  любой жидкости, полученная на основании теории абсолютных скоростей р-ций Эйринга. Рассматривая разбавленный р-р полимера как смесь двух жидкостей — р-рителя и



гипотетич. высокополимерной жидкости — и принимая, что для  $\eta$ -р-ра справедливо выражение  $\ln \eta = (1 - \Phi) \cdot \ln \eta_s + \Phi \ln \eta_p$ , в котором  $\Phi$  — объемная доля полимера в р-ре,  $\eta_p$  — его вязкость, а  $\eta_s$  — вязкость р-рителя, автор получил следующую зависимость между  $[\eta]$  и  $M$ :  $100 \rho_0 [\eta] = K_1 M^{1/2} - \ln M + K_2$  (1). Здесь  $K_1$  и  $K_2$  — постоянные, определяемые через известные молекулярные параметры, абс. т-ру, число Авогадро и постоянную Планка;  $\rho_0$  — парциальная уд. плотность полимера при бесконечном разбавлении. На основании данных многих авторов для ряда полимеров в различных р-рителях построены графики зависимости  $100 \rho_0 [\eta] + \ln M = f(M^{1/2})$ , которые во многих случаях могут быть приближенно заменены графиками  $[\eta] = f(M^{1/2})$ . Эта зависимость оказалась линейной в широком интервале  $M$  (от  $10^3$  до  $10^6$ ), что свидетельствует о справедливости ур-ния (1). Обычно применяемое ур-ние  $[\eta] = KM^a$  может быть выведено из ур-ния (1) как частный его случай при больших  $M$ . Из (1) следует, в частности, что разность величин  $[\eta]$  данного полимера в двух различных р-рителях является линейной функцией  $M^{1/2}$ .

И. П.

**71854. Определение молекулярно-вещного распределения сополимера бутадиена со стиролом. Цянь Жэнь-юань, Хэ Чжи-дуань, Чэн Жун-ши (丁苯橡膠的分子重量分佈測定 · 錢元元, 賀智端, 程錦時, 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. Sinica, 1955, 21, № 4, 357—365 (кит.; рез. англ.))**

На основании данных по фракционированию построены интегральная и дифференциальная весовые кривые распределения по мол. весам для образца эмульсионного дивинилстирольного полимера, полученного при 50° и степени конверсии 80%. Дифференциальная кривая распределения характеризуется узким максимумом, отвечающим мол. весу  $M \sim 50\,000$ . Фракции с  $M > 500\,000$ , судя по их плохой растворимости, состоят из заметно разветвленных макромолекул. Установлено, что значения гидродинамич. констант  $k'$  и  $\beta$  в ур-ниях  $\ln \eta_{\text{отн}}/c = [\eta] - \beta [\eta]^2 C$  и  $\eta_{\text{уд}}/C = [\eta] + k' [\eta]^2 C$  ( $\eta_{\text{отн}}$  —  $\eta_{\text{уд}}$  и  $[\eta]$  — соответственно относительная, уд. и характеристич. вязкости в толуоле при 30°, а  $C$  — конц-ия р-ра) для фракций с  $[\eta] < 3$  равны:  $k' = 0,36$ ,  $k' + \beta = 1/2$ . Для высокомолекулярных фракций ( $[\eta] > 3$ )  $k' > 0,36$  и  $k' + \beta > 1/2$ , что подтверждает присутствие в них разветвленных или частично структурированных макромолекул.

И. П.

**71855. К вопросу о структуре поливинилхлорида. Бир, Кремер (Beitrag zur Struktur von Polyvinylchlorid. Bier G., Krämer H.), Makromolek. Chem., 1956, 18—19, 151—165 (нем.; рез. англ.))**

Для ряда поливинилхлоридов (ПВХ) установлена зависимость между значениями  $\alpha$  в ур-нии  $Z_n = K_m M^\alpha$  и степенью разветвленности полимеров, изменяющейся в связи с условиями полимеризации. Образцы ПВХ были получены полимеризацией в эмульсии периодич. и непрерывным способом при различной степени конверсии; для отдельных фракций были определены числа вязкости ( $Z_n$ ) и мол. вес ( $M$ ) осмотич. методом. Результаты указывают на возможность получения ПВХ, для которых  $\alpha$  меняется в пределах 0,63—1. При одинаковом значении  $M$  фракции сильно разветвленных полимеров неожиданно обнаружили более высокую вязкость, чем фракции менее разветвленных образцов; предполагается, что первые, несмотря на однородность их в отношении растворимости, неоднородны по структуре и мол. весу.

И. П.

**71856. К вопросу об изучении полиэтиленсульфокислот. Дуалер, Кербер (Zur Kenntnis der Polyäthensulfonsäuren. Dialer K., Kerber R.), Makromolek. Chem., 1955, 17, № 1, 56—61 (нем.; рез. англ.))**

С целью установления зависимости между характеристич. вязкостью  $[\eta]$  и мол. весом ( $M$ ) полиэтиленсульфокислоты (I) определены константы седimentации, константы диффузии, парц. уд. объемы и  $[\eta]$  шести образцов Na-соли I, растворенных в 0,5 M NaCl. Значения  $M$  всех образцов вычислялись по ур-нию Сведберга. Установлено, что зависимость  $[\eta] = f(M)$  для исследованных солей выражается ур-нием  $[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-4} M^{0,65}$  (1). Для вычисления приблизительных значений  $M$  можно пользоваться ур-нием  $\eta_{\text{уд}} = 4 \cdot 10^{-4} M^{0,71}$ , в котором  $\eta_{\text{уд}}$  — уд. вязкость р-ра при конц-ии 0,03 г/см<sup>3</sup>. Малая величина экспоненциального множителя ур-ний (1) свидетельствует, что макромолекулы I в р-ре представляют собой частично промыываемые р-рителем клубки. Проведено сравнение гидродинамич. свойств I и поливинилсульфата.

И. П.

**71857. Осаждение полимера из растворов. Кольборн (Precipitation of polymer solutions. Colborne R. S.), J. Polymer Sci., 1955, 18, № 87, 55—62 (англ.; рез. нем., франц.)**

Рассмотрен метод характеристики силы р-рителей, основанный на определении относительного кол-ва осадителя, добавка которого вызывает осаждение полимера из р-ра. Показано, что в равновесном состоянии отношение объемов осадителя и р-рителя ( $D : R$ ) должно быть линейно связано с конц-ией полимера. Обзор известных из литературы эксперим. данных подтверждает справедливость указанного вывода для области не слишком низких конц-ий. Значения конц-ии р-ра, при которых наблюдается отклонение от указанной линейной зависимости, определяются мол. весом полимера  $M$  — оно тем ниже, чем выше  $M$ . В качестве практич. характеристики силы р-рителя вместо обычно применяемого отношения  $D : R$  рекомендуется пользоваться отношением объемов осадителя и р-рителя в жидкой фазе (над осадком), не зависящим от исходной конц-ии полимера. Проведено сравнение описанного метода с другими методами характеристики р-рителей.

И. П.

**71858. К вопросу определения характеристической вязкости растворов, обнаруживающих структурную вязкость (измерения вязкости растворов природных декстранов). Патат, Хартман (Zur Problematik des Ermittlung von Viskositätszahlen aus strukturviskosen Lösungen (Viskositätsmessungen an nativen Dextranen). Patat F., Hartmann J.), Makromolek. Chem., 1956, 18—19, 422—430 (нем.; рез. англ.))**

Водн. р-ры высокомолекулярных декстранов даже при небольших конц-иях обнаруживают заметную структурную вязкость, вследствие чего обычное определение значений вязкости, не зависящих от напряжения сдвига, становится невозможным. Для учета отклонений от ньютоновского поведения авторы пользуются экспоненциальным ур-нием Оствальда — де Веле в форме  $dv/dx = a/\eta c^n$ . В этом ур-нии показатель степени  $n$  определяет влияние структурной вязкости. При исследовании р-ров высокомолекулярных декстранов (мол. вес порядка 103), которые проводились в капиллярном вискозиметре Уббелюде при переменном давлении, были обнаружены явления тиксотропии и связанные с ними изменения вязкости во времени.

И. П.

**71859. О диэлектрических свойствах растворов полимеров в потоке. Хартман, Еиникс (Über das dielektrische Verhalten strömender Lösungen von Hochpolymeren. Hartmann Hermann, Jaenicke Rainer), Z. phys. Chem. (D. F. R.), 1956, 6, № 3/4, 220—241 (нем.))**

Определялось изменение по отношению к статич. состоянию диэлектрич. проницаемости ( $\Delta\epsilon$ ) р-ров полистирола (I) и разветвленного поливинилацетата (II) в бензоле, протекающих между обкладками конденсатора, в зависимости от скорости потока ( $G$ ), конц-ии р-ра ( $C$ ) и т-ры. Молекулы

I, пред  
аутые  
направ  
ентриру  
чего д  
величин  
шается  
наруше  
усилие  
звенья  
нуги в  
момент  
полярис  
причем  
зацио,  
с увели  
растает  
ления  
II релат  
агрегаци  
71860.  
свойс  
кри  
sprea  
г а т  
J. РН  
Иссле  
ности у  
(I), бен  
образу  
в нем п  
средств  
у него  
щина П  
шая. П  
возраст  
ности м  
виях т  
П сил  
лении  
перман  
пленка  
ния ги  
творят  
чего а  
образов  
газоген  
CCl<sub>4</sub> ст  
роугле  
71861.  
менее  
дейст  
а (с  
infrar  
nutie  
V o j  
(сло  
Мето  
ное и  
не воз  
период  
замети  
связан  
культ.  
калы,  
г-рах  
что в  
окисле  
окисле  
цепной  
взаимо  
14 хим

I, представляющие собой в р-ре довольно жесткие вытянутые клубки, в электрич. поле поляризуются, причем направление диполя совпадает с осью клубка. Поток ориентирует молекулы перпендикулярно полю, вследствие чего для I абс. значение  $\Delta\epsilon$ , являющейся отрицательной величиной, возрастает с увеличением G или C и уменьшается при повышении т-ры. Последнее объясняется нарушением ориентации в направлении потока вследствие усиления теплового движения. Молекулы II, мономерные звенья которых обладают дипольными моментами, свернуты в р-ре в шарообразные клубки, и в целом дипольный момент их равен нулю. В электрич. поле такой клубок поляризуется за счет ориентации элементарных диполей, причем поток, деформируя клубки, увеличивает поляризацию, вследствие чего  $\Delta\epsilon$  для II положительно и возрастает с увеличением G и C. С увеличением т-ры  $\Delta\epsilon$  также возрастает, что объясняется снижением жесткости закрепления элементарных диполей. Наблюдавшиеся в случае II релаксационные явления связаны с наличием некоторой агрегации молекул в потоке.

И. П. 71860. Исследование макромолекул. Пленкообразующие свойства каучука и его производных. Сиварамакришнан, Рао (Studies in macromolecules. The spreading properties of rubber and its derivatives. Sivarama Krishnan N. H., Rao M. R. A.), Indian J. Phys., 1954, 28, № 12, 41—49 (англ.)

Исследованы пленки (П), образованные на водн. поверхности углеводородом каучука, растворенным в хлороформе (I), бензине (II) и толуоле (III). Установлено, что пленкообразующие свойства каучука объясняются не наличием в нем примесей, в частности протенинов, а присущи непосредственно углеводороду каучука и связаны с наличием у него двойных связей C=C. В случае применения I толщина П наименьшая, а при применении III — наибольшая. При добавлении осадителя (ацетон, спирт) толщина П возрастает, что свидетельствует об увеличении свернутости молекулярных клубков. При прочих равных условиях толщина П увеличивается с возрастанием мол. веса. П сильно подвержены окислению, особенно при добавлении к воде окисляющего агента. Если таковым является перманганат калия или перекись водорода, окисленная пленка вследствие разрушения двойных связей и появления гидрофильных групп OH теряет стабильность и растворяется в воде. При применении же в качестве окисляющего агента хлора или брома П стабилизируется вследствие образования гидрофобных групп за счет присоединения галогенов. При использовании в качестве растворителя  $\text{CCl}_4$  стабильность П резко снижается, а р-р каучука в сероуглероде вообще не образует П на водн. поверхности.

И. П. 71861. Изучение старения натурального каучука при применении инфракрасной спектроскопии. VI. Старение под действием теплоты и света. Обсуждение. Ткач, Келлаё (Stúdium starnutia prirodzeného kaučuku s použitím infračervenej spektroskopie. VI. Tepelné a svetelné starnutie; (diskusia). Tkač Alexander, Kellä Vojtech), Chem. listy, 1955, 49, № 11, 1587—1597 (словац.)

Методом ИК-спектроскопии авторы исследовали тепловое и световое старение каучука. При тепловом старении не возрастает кол-во продуктов окисления в индукционном периоде, тогда как изменение физ. свойств становится заметным уже в половине индукционного периода. Это связано с нарушением внутренней структуры макромолекулы. В местах разрыва цепи образуются свободные радикалы, которые подвергаются окислению. При различных т-рах образуется различное кол-во активных центров, что в свою очередь ведет к различным кинетич. кривым окисления. Зависимость тепловой и световой скорости окисления от конц-н продуктов окисления указывает на цепной механизм разветвленных р-ций с отрицательным взаимовлиянием цепей. Физ. свойства каучука зависят,

в первую очередь, от степени дезагрегации и обратной агрегации, а не просто от кол-ва связанного кислорода. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 68566. M. Kolinsky

71862. Явление кристаллизации в полимерах. I. Предварительное исследование кристаллизации полиэтилентерефталата. Келлер, Лестер, Морган. II. Ход кристаллизации. Морган. III. Влияние состояния расплава и температуры кристаллизации на кристаллизацию полиэтилентерефталата. Хартли, Лорд, Морган (Crystallization phenomena in polymers. I. Preliminary investigation of the crystallization characteristics of polyethylene terephthalate. Keller A., Lester G. R., Morgan L. E. II. The course of the crystallization. Morgan L. B. III. Effect of melt conditions and the temperature of crystallization on the course of the crystallization in polyethylene terephthalate. Hartley F. D., Lord F. W., Morgan L. B.), Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1954, A247, № 921, 1—12, 13—22, 23—34 (англ.)

Сообщение I. Исследованы факторы, определяющие скорость кристаллизации (СК) полиэтилентерефталата. СК определялась по изменению плотности образцов. Обнаружена зависимость СК от толщины моноволокна и условий его формирования (наличия напряжений, ориентации), а также от структуры волокна, определяемой мол. весом, хотя не обнаружено прямой корреляции между временем, необходимым для того, чтобы кристаллизация закончилась наполовину, и мол. весом. В области т-р до  $140^\circ$  и от  $205^\circ$  исследована зависимость СК от т-ры кристаллизации  $T_k$ . В интервале  $140\text{—}205^\circ$  СК не могла быть измерена из-за очень большой ее величины. В области  $220\text{—}230^\circ$  СК не изменяется с т-рой; это связано с тем, что теплота кристаллизации, как установлено, превышает т-ру кристаллизующегося образца по сравнению с т-рой среды, в которой ведется кристаллизация. Исследование влияния т-ры расплава  $T_p$ , от которой образец охлаждается, до  $T_k$  показало, что СК при  $T_k = 108^\circ$  не зависит от  $T_p$ , а при  $T_k = 234,5$  резко падает с ростом  $T_p$ . Увеличение времени пребывания образца при  $T_p$  в случае высоких  $T_k$  также заметно влияет на СК. Эти влияния объясняются сохранением после плавления в расплаве некоторой доли зародышей кристаллизации, число и размеры которых зависят от условий расплава. При кристаллизации при низких  $T_k$  эти эффекты подавляются увеличением числа спонтанно образующихся центров. Показано, что структуры полимера, закристаллизованного до одинаковой степени кристалличности при разных т-рах, отличаются друг от друга, что связано с большей плотностью зародышей при более низких  $T_k$ , в результате чего их размер меньше; это, в свою очередь, определяет условия роста сферолитов. Рентгеновское исследование двух образцов, закристаллизованных при  $110$  и  $240^\circ$  показало, что изменение в степени кристалличности влияют на интенсивность диффузного рассеяния, но не влияют на ширину колец. Авторы заключают, что кристаллич. области, образованные в начальный и конечный моменты кристаллизации, при данной т-ре имеют ту же степень совершенства кристаллич. решетки; таким образом развитие кристалличности не изменяет природы индивидуальных кристаллитов.

Сообщение II. На основании существующих данных о тонкой структуре кристаллич. полимеров и данных по кристаллизации полиэтилентерефталата (см. сообщение I) развиты представления о механизме кристаллизации. Автор исходит из существования в расплаве полимера при т-ре выше т-ры плавления ди-, три- и других ассоциатов кристаллизующихся единиц, являющихся начальными субкритич. зародышами. Для полиэтилентерефталата

та при охлаждении не устанавливается, однако, равновесного распределения зародышей по размерам, как это должно быть в соответствии с теорией (Turnbull D., Fisher J. C., J. Chem. Phys., 1949, 17, 71), а имеется экспоненциальное распределение по размерам малых зародышей и определенное число больших зародышей, наличие которых обусловлено неполным плавлением кристаллитов полимера. Ход кристаллизации определяется формой распределения центров кристаллизации по размерам. В зависимости от т-р расплава и кристаллизации, определяющих крит. размер зародышей, кристаллизация может начинаться от больших, «предопределенных» центров, по схеме роста различных ассоциатов (спорадич. образование центров по времени и месту, см. ссылку выше), от «предопределенных» и вновь образующихся центров из субкритич. зародышей. Для случаев предопределенного и спорадич. образования центров — фибриллярного роста кристаллитов, фибриллярного и ламинарного роста сферолитов и начального, «способразного» роста сферолитов, в результате рассмотрения возможного механизма роста, установлены урния, описывающие течение кристаллизации, исходя из урния Авраами  $\theta = \exp(-Kt^n)$  ( $\theta$  — доля аморфной фазы,  $t$  — время,  $K$  — константа скорости). На основании полученных данных (см. сообщение I) построены зависимости  $\ln(-\ln \theta)$  от  $\ln t$ , где  $\theta = (\rho_f - \rho_i) / (\rho_f - \rho_i)$ ,  $\rho_f$  — плотность в момент  $t$ ,  $\rho_i$  и  $\rho_f$  — начальная и конечная плотности при кристаллизации при различных т-рах. Из этих зависимостей найдены величины  $n = 2$  для т-р 110–140° и  $n = 4$  для более высоких т-р кристаллизации. Таким образом при повышении т-ры происходит переход от одного значения  $n$  к другому. Вид полученных зависимостей указывает, что при кристаллизации при 240° от т-ры расплава 292° зародышеобразование является спорадич. и сопровождается фибриллярным ростом сферолитов, а при кристаллизации при более низких т-рах имеет место фибриллярная кристаллизация, также спорадич. по месту и времени.

Сообщение III. Детально исследована кинетика кристаллизации полиэтиленотерфталата при различных т-рах кристаллизации и расплава. Выводы относительно механизма кристаллизации (ч. II) и кинетич. анализ изменений плотности при кристаллизации подтверждается прямыми исследованиями образующихся сферолитных структур в поляризационном микроскопе. Константы  $K$  в урнии  $\theta = e^{-Kt^n}$ , найденные из кинетич. и микроскопич. данных, совпадают друг с другом. Величина  $n$  найдена равной 2, 3 и 4 в зависимости от типа зародышеобразования и роста.  $n$  изменяется с т-рой кристаллизации, причем т-ра, при которой происходит изменение  $n$ , зависит от предистории полимера. Показано, что кинетика кристаллизации может быть описана исходя из представлений о зародышеобразовании, происходящем с самого начала кристаллизации по урнию реакции 1-го порядка. Однако имеются заметные отклонения от теории Турнбулла и Фишера — зависимость хода процесса от предистории образца, указывающего на отсутствие равновесного распределения зародышей по размерам и связанного с явлениями «памяти», т. е. сохранением в расплаве термодинамически стабильных маленьких центров кристаллизации.

Ю. Л.

**71863. Явления кристаллизации в полимерах. Часть IV. Первичная кристаллизация в полигексаметиленадипамиде. Хартли, Лорд, Морган** (Crystallisation phenomena in polymers, part IV: the course of the primary crystallisations in polyhexamethylene adipamide. Hartley F. D., Lord F. W., Morgan L. B.), Ricerca Scient., 1955, 25, Suppl., 577–593 (англ.; рез. итал., франц., нем.)

Влияние т-ры кристаллизации, т-ры расплава и мол.

веса на течение кристаллизации полигексаметиленадипамида (I) исследовано методом определения плотностей; их изменение во времени является мерой фазового перехода. Течение кристаллизации в I описывается урнием:  $\theta = \exp(-kt^n)$  ( $\theta$  — доля аморфной фазы, остающейся к моменту времени  $t$ ,  $k$  — константа, включающая константы скорости зародышеобразования и роста, и  $n$  имеет значение 2, и 4 в зависимости от вида зародышеобразования и роста кристаллов). Из эксперим. данных можно заключить, что при низких т-рах, порядка —30°, первичная кристаллизация начинается от спорадически образующихся зародышей и сопровождается ростом фибрилл; в этом случае  $n = 2$ . При высоких т-рах, выше 230°, кристаллизация начинается от предопределенных зародышей, причем наблюдается рост фибриллярных сферолитов;  $n = 3$ . Выше 250° наблюдается переход к спорадич. образованию зародышей; характер роста остается таким же:  $n = 4$ . В интервале т-р от —25 до +230° кристаллизация протекает настолько быстро, что изучение ее примененным методом становится невозможным. Влияние понижения т-ры предварительного расплавления аналогично наблюдавшемуся ранее на полиэтиленотерфталате, а именно, число предопределенных зародышей возрастает и т-ра перехода от предопределенного к спорадич. зародышеобразованию увеличивается. I кристаллизуется быстро при комнатных т-рах, поэтому не представляется возможным исследовать его структуру как частично кристаллич. полимера при комнатной т-ре. Однако было найдено, что при быстром охлаждении образцов, закристаллизованных при 240–250°, и немедленном фотографировании их через поляризационный микроскоп можно отделить грубые сферолитные структуры, образованные при высокой т-ре, от тонкой зернистой структуры, возникающей при низких т-рах. Эти микроскопич. наблюдения подтвердили правильность предположения о природе зародышеобразования и т-ре перехода одного типа зародышеобразования в другой. Важное различие между I и полиэтиленотерфталатом заключается в том, что в случае I значительно более резко выражены явления вторичной кристаллизации. При некоторых т-рах вторичная кристаллизация становится настолько заметной, что ее трудно отличить от первичной.

Резюме авторов.

**71864. Механические свойства высокополимеров. VI. Изучение фактора формы. Шерер, Джонсон** (Mechanical properties of high polymers. VI. A study of the shape factor. Scherer Philip C., Johnson James E.), Mod. Text. Mag., 1953, 34, № 6, 51–52, 80; № 8, 63, 66, 72, 105 (англ.)

Часть V. С. М. Rayon and Syph Text 1950, 31, № 10, 51–52, 54.

**71865. Исследование холодной вытяжки высокополимеров. Еккель** (Ein Beitrag zur Kaltverstroekung der Hochpolymeren. Jäckel K.), Kolloid-Z., 1954, 137, № 2/3, 130–162 (нем.)

Исследовано явление холодной вытяжки полимеров на примере поливинилхлорида и полиамидов и описаны основные черты явления. При рассмотрении механизма процесса автор исходит из того, что перемещение молекул ниже т-ры размягчения не может иметь места из-за очень высокой энергии активации, необходимой для такого перемещения. Делается предположение, что в зоне течения, в «шейке», т-ра образца превышает т-ру размягчения. Наличие такого превышения показано автором калориметрически и путем применения люминофоров. Автор выдвигает предположение о происходящем в процессе вытяжки последовательном размягчении образца в зонах течения, обусловленном повышением т-ры. В пользу этого предположения говорит тот факт, что работа деформации, определенная как площадь под кривой зависимости напряжения от удлинения, вполне достаточна для того, чтобы нагреть образец до т-ры выше т-ры размягчения. Поэтому автор определяет процесс холодной вытяжки в макро-



скопич. смысле как преобразование полимерного материала ниже  $T_g$  размягчения путем последовательного частичного его размягчения до тех пор, пока весь материал не перейдет в сильно ориентированное состояние. В молекулярнокинетич. смысле это означает, что механич. напряжения приводят к частичному «размягчению» молекул полимера ниже  $T_g$  размягчения и взаимному обмену местами между сегментами, как вязко-эластической р-ции на напряжение, после чего вновь наступает «замораживание» молекул, ставших параллельными, и ориентированное состояние сохраняется. Наличие максимумов на кривых зависимости напряжения от удлинения автор связывает с необходимостью приложения повышенного напряжения к образцу для того, чтобы вызвать начальную вязко-эластическую деформацию, приводящую к образованию начальных ориентированных участков, которые облегчают дальнейшее течение и приводят к снижению напряжений. Рассмотрено также влияние на холодную вытяжку условий вытяжки и исследованы условия перехода от гетерог. к гомог. вытяжке.

Ю. Л.  
71866. Влияние скорости на кинетическое трение некоторых пластиков по льду. Нивен (On the effect of speed on the kinetic friction of some plastic materials on ice. Niven C. D.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 4, 362—369 (англ.).

Исследованы зависимости усилия от нагрузки при трении пластиков: тефлона, бакелита, нейлона, терилена, дексигласа, ацетата целлюлозы, полистирола и полиэтилена по льду при  $-5$  и  $-15^\circ$  для трех различных скоростей скольжения. Ввиду большого разброса данные имеют в основном качеств. характер. Графики отклоняются от прямой закона Амонтона к оси нагрузок, причем кривизна увеличивается с увеличением скорости. Это объясняется плавлением вершин неровностей под действием теплоты трения. При  $-15^\circ$  влияние скорости более заметно, чем при  $-5^\circ$ . Показано, что тефлон и бакелит имеют наименьшее кинетич. трение, а полиэтилен — наибольшее. Т. Х.

71867. Трение и деформация полимеров. Паско, Тейбор (The friction and deformation of polymers. Pascoe M. W., Tabor D.), Proc. Roy. Soc., 1956, A235, № 1201, 210—224 (англ.).

Изучение трения полимеров в зависимости от их деформационных свойств (твердости) позволило выяснить механизм трения полимеров, применимый в широком интервале нагрузок ( $10^{10}$ —1) и радиусов кривизны поверхности (300—1). Авторы считают, что трение полимеров также, как и металлов, вызвано адгезионными связями в местах истинного контакта. Изучение крипа при вдавливании твердой сферы в пластину полимера, зависимости ширины вмятины от времени скольжения сферы по пластине, а также отсутствие корреляции между силой разрыва адгезионных связей  $S$  и нормальной нагрузкой, приводят к выводу, что в отличие от металлов площадь связи при скольжении такая же, как и под воздействием статич. нагрузки. Это обстоятельство позволяет связать деформационные свойства (твердость) с коэфф. трения  $\mu$ . Измерения вмятины, произведенной металлической сферой, показали, что деформации не являются ни чисто пластич. ни чисто упругими. Опыты на ряде полимеров показали применимость соотношения между площадью вмятины  $\mathcal{W}$ , нагрузкой  $W$  и диаметром сферы  $D$ :  $D\mathcal{W} = \pi W^{2/3} D^{(2m-4)/3} / 4k^{2/3}$  (1), где  $m$  — мера твердости и  $k$  — фактор формы. Если предположить, что площадь истинного контакта при скольжении равна  $\mathcal{W}$  или является постоянной частью от  $\mathcal{W}$  (это верно, когда контакт происходит только в одной точке) и зависит только от трущихся материалов, то  $\mu = S\mathcal{W} / W$  (2). Описана аппаратура для исследования трения между скрещенными волокнами и приведены микрофотографии, подтверждающие, что контакт между волокнами происходит в одной точке (на одном выступе). Коэфф. трения

между скрещенными волокнами описывается ур-ниями (1) и (2) с  $m$ , найденным из опытов по статич. вдавливанию. Отклонения наблюдаются только при больших нагрузках, что, по-видимому, объясняется многозначностью контакта. Приведены значения  $m$  и  $S$  для ряда полимеров. Т. Х.

71868. Разрыв резины. II. Концентрация напряжений у разреза. Томас (Rupture of rubber. II. The strain concentration at an incision. Thomas A. G.), J. Polymer Sci., 1955, 18, № 88, 177—188 (англ.; рез. франц., нем.).

Исследовано распределение напряжений около имеющей форму полукруга вершины разреза образца резины. Показано, что введенный в части I (РЖХим, 1954, 19705) параметр  $T$ , характеризующий энергию, необходимую для увеличения разрыва полосы единичной толщины на единицу длины, равен в рассматриваемом случае интегралу от плотности упругой энергии  $E$  по полукругу.  $E$  определяется из эксперим. кривой напряжение—деформация с учетом того, что вблизи разреза происходит простое растяжение. С другой стороны, в том случае, когда образец подвергается простому растяжению или чистому сдвигу,  $T$  может быть вычислен из приложенных внешних сил по ф-лам, выведенным автором в части I. Значения  $T$ , найденные двумя независимыми способами, совпадают с точностью до 5—10%, что подтверждает развитую в части I теорию. Теория качественно распространена на область разрывных напряжений. Эксперим. проверка соотношения  $T \approx dE_b / (T_c E_b)$  — значения  $T$  и  $E$  при разрыве, а  $d$  — диаметр разреза) показала согласие только по порядку величины. Применение этого соотношения к разрыву, вызванному надрезом бритвой, приводит к выводу, что вершина разреза в момент разрыва имеет конечный радиус порядка  $10^{-2}$  см, что можно объяснить на основании введенных в части I флюктуационных представлений. Т. Х.

71869. Исследование полимеров посредством термического анализа. VI. Соотношение между степенью полимеризации поливинилацетата и его термической стабильности. Цурута, Иноуэ. VII. Реацетилированный блочный полимеризованный поливинилацетат. Цурута, Иноуэ, Цукуи (熱天秤による高分子物質の研究. 第6報. ポリ酢酸ビルの重合度と熱分解速度. 鶴田四郎, 井上比呂. 第7報. 再酢酸化および塊状重合ポリ酢酸ビル. 鶴田四郎, 井上比呂, 津久井陸郎), 工業化学雑誌, Koré karaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec. 1954, 57, № 5, 408—410; 1955, 58, № 1, 69—71 (япон.).

Сообщение VI. Установлено соотношение между скоростью термич. распада ( $a$ ) поливинилацетата выше  $260^\circ$  и степенью полимеризации ( $P$ ), вычисленной из относительной вязкости в р-рах  $(CH_3)_2CO$ . Для полимеров, полученных в р-ре ксилола, толуола,  $C_6H_6$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ , найдено ур-ие  $a = A - BP$ , а для полимеров, полученных в р-рах  $CH_3COOCH_3$ ,  $CH_3COOC_2H_5$ ,  $CH_3COOC_6H_{11}$ , ур-ие  $a = A + BP - CP^2$ , где  $A, B, C$  — постоянные.

Сообщение VII. Подвергнуты термич. анализу ацетилированный поливинилсвй спирт и реацетилированный поливинилацетат при  $T$ -рах до  $260^\circ$ , имеющие различные степени полимеризации и степени ацетилирования. Обсуждена скорость разложения с помощью эмпирич. ф-лы, предложенной в сообщении VI. Измерена также скорость разложения поливинилацетата, полученного блочной полимеризацией, и сопоставлена со скоростью разложения ацетилированного образца. Сообщение V см. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1952, 52, 724. Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 4376; № 17, 12033.

Katsuya Inouye.

71870. О механизме и кинетике полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в присутствии воды. Сообщение I. Функции

распределения молекулярных весов линейных поли-ε-капролактамов (перлона). Сообщение 2. О равновесии реакции конденсации полиамидов, модельное исследование. Сообщение 3. О влиянии воды на образование поли-ε-капролактама. Сообщение 4. Равновесие системы ε-капролактама — поли-ε-капролактама — вода при 220°. Вилот (Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactan-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 1. Mitteilung. Molekulare Verteilungsfunktionen des linearen Poly-ε-caprolactams (Perlon). 2. Mitteilung. Über das Kondensationsgleichgewicht bei Polyamiden, eine Modelluntersuchung. 3. Mitteilung. Über den Einfluß des Wassers auf die Bildung des Poly-ε-caprolactams. 4. Mitteilung. Das Gleichgewicht des Systems ε-Caprolactam—Poly-ε-caprolactam—Wasser bei 220°. Wiloth Fritz), Makromolek. Chem., 1954, 14, № 2—3, 156—168, 1955, 15, № 2/3, 98—114 Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, № 1—2, 66—89 (нем. рез. англ.)

Сообщение 1. Изучалось распределение мол. весов в техник. образцах поли-ε-капролактама (перлона). Фракционирование производилось путем осаждения из бинарного растворителя фенол-вода; степень полимеризации определялась вискозиметрически в HCOOH и путем кондуктометрического титрования. Распределение мол. весов поли-ε-капролактама как в конечном продукте, так и на ранних стадиях полимеризации (глубина полимеризации 15%) поднимается ур-нию Флори — Шульца. Отношение средневесовой степени полимеризации к среднечисленной значительно меньше 2 и меняется для разных образцов от 1,3 до 1,6, что объясняется ассоциацией молекул при установлении фазового равновесия в момент осаждения. И. Т.

Сообщение 2. Исследуется равновесие при конденсации систем: 7-аминогептановая к-та — H<sub>2</sub>O (а) и соль гексаметилендиамина и адипиновой к-ты (соль АГ) — H<sub>2</sub>O (б), при 220°. В указанных системах аналогично системе поли-ε-капролактама — H<sub>2</sub>O (в) устанавливается равновесие — NH<sub>2</sub> + — COOH ⇌ — NHCO — + H<sub>2</sub>O, характеризующееся константой равновесия K. На системах (а) и (б) экспериментально показана зависимость K от общего кол-ва свободной и связанной H<sub>2</sub>O в молях, приходящегося на 1 моль комплекса — NH(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CO — (WO), наблюдавшаяся ранее в системе (в). В системе (а) при изменении WO от 1 до 25, величина K меняется от 640 до 139; аналогичному изменению WO в системе (б) соответствует изменение K от 458 до 89,3. А. Р.

Сообщение 3. Изучается влияние содержания воды на полимеризацию (П) ε-капролактама (I) в присутствии бензойной к-ты (II) при 220°. При 220° чистый безводный I не полимеризуется. П I не идет также с безводной II (1 мол. %), но начинает идти в присутствии даже незначительных кол-в воды. В присутствии 1 мол. % II и 0,2 мол. % H<sub>2</sub>O через 96 час. достигается степень превращения (у), равная 55%, при линейном изменении ее со временем (t). С увеличением содержания воды (1 мол. % II; 1 мол. % H<sub>2</sub>O) скорость П возрастает. При этом зависимость у от t изображается кривой с точкой перегиба. С 1 мол. % H<sub>2</sub>O (без II) скорость П снижается.

Зависимость у от t изображается аналогичной кривой с точкой перегиба при увеличении индукционного периода. На основе полученных данных сделано заключение, что вода является участником р-ции П, в то время как II оказывает обычное каталитич. действие. Механизм может быть распространен на катализ П I другими соединениями кислого и основного характера. А. Р.

Сообщение 4. Изучалось равновесие р-ции полимеризации капролактама (I), устанавливающееся при 220° в присутствии различных кол-в H<sub>2</sub>O. Полимеризация I рассматривается как р-ция конденсации. В продуктах р-ции обнаружены небольшие кол-ва низкомолекулярных форм поли-капролактама (в основном димера), а также однозначно

установлено наличие ε-аминокапроновой к-ты. Выведены ур-ния состояния равновесия для системы указанных компонентов с учетом наличия димеров и без него, позволяющие предсказать, что содержание I в условиях равновесия даже при ничтожно малом содержании H<sub>2</sub>O имеет конечное значение. Степень превращения I достигает максим. значения при очень небольшом содержании H<sub>2</sub>O и снижается с повышением последнего. Средняя глубина полимеризации быстро падает с увеличением содержания H<sub>2</sub>O. При больших кол-вах H<sub>2</sub>O содержание низкомолекулярных продуктов достигает максимума. Установлено ясно выраженный ход констант равновесия в зависимости от содержания H<sub>2</sub>O аналогично найденному ранее для равновесия 7-аминогептанкарбоновой к-ты и найлона. Н. М.

71871. Реакции полимеризации при условиях, обеспечивающих получение полимеров низкого молекулярного веса. 1. Получение жидкого полимера хлористого винила в четыреххлористом углероде. Акиёси, Асё, Имото (低重合反應に関する研究. 第1報. 四氯化炭素中に於ける塩化ビニル液状重合体の生成. 秋吉三郎, 藤生忠二, 井本三郎), 工業化學雜誌 Korë karaku dzassi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 1, 58—60 (япон.)

Полимеризацией 12—57 л газообразного хлористого винила (I) в 1,3,—6,6 моля CCl<sub>4</sub> в присутствии 3,2—25·10<sup>-3</sup> моля перекиси бензоила при 60—77° в течение 24—75 час. получают от 3 до 76 г жидкого полимера низкого мол. веса (средний мол. в. 270—429). Авторы считают, что в случае проведения р-ции с недостаточным кол-вом I при т-ре выше 74° происходит передача цепи между I и CCl<sub>4</sub>, в то время как проведение р-ции при более низких т-рах и при высоких конц-ях I приводит к образованию твердых сложных полимеров. Г. К.

71872. Синтетические полимеры из терефталевой кислоты и ее производных. I. Синтез полиэтилентерефталата. Акиёси, Хасимото, Като. II. Вязкость растворов полиэтилентерефталата в смеси фенола с м-крезолом. Акиёси, Хасимото. III. Синтез полиамидов из терефталевой кислоты (I). Акиёси, Хасимото, Таками. IV. Синтез производных терефталевой кислоты и их поликонденсация. (I) Акиёси, Окамура, Хасимото. (Терефтал酸系合成高分子に関する研究. 第1報. ポリエチレンテレフタレート の合成について. 秋吉三郎, 橋本静信, 加藤作徳. 第2報. ポリエチレンテレフタレートの溶液粘度について. 秋吉三郎, 橋本静信. 第3報. テレフタル酸ポリアミドの合成について. 1. 秋吉三郎, 橋本静信, 高見和秀, 第4報. テレフタル酸誘導体の合成とその縮合について. I. 秋吉三郎, 岡村陸彦, 橋本静信), 工業化學雜誌, Korë karaku dzassi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 2, 161—163, 163—164; № 3, 212—214, 214—216 (япон.)

Сообщение 1. 1—3 г очищ. терефталевой к-ты (I) и 8—24 г этиленгликоля (II) нагревают в N<sub>2</sub> 7—8 час. при 190°, 5 час. при 280° и 7 час. при остаточном давл. 1—9 мм и получают светложелтый полимер, т. пл. 242—252°. 2 г диметилового эфира I (повторно перекрист. из CH<sub>3</sub>OH) и 1,5 г II нагревают подобным же образом постепенно до 280° при остаточном давл. 1—10 мм в присутствии 0,001—0,01 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и получают белый полимер, т. пл. 255—256°. В отсутствие катализатора необходимо нагревать в вакууме не менее 7 час. Подобное же взаимодействие хлорангидрида I с II приводит к образованию только темнокрасного полимера. Полимеры, полученные из I или диметилового эфира I, являются хорошими волокнообразующими материалами.

Сообщение II. При помощи вискозиметра Оствальда измерена при 20° вязкость р-ров полиэтилентерефталата, полученного ранее (см. сообщение I) из диметилового эфира I и II, и найдено, что уд. вязкость η и характеристич. вязкость [η] связаны ур-нием ηс<sup>-1</sup> = —0,757[η]<sup>0,4</sup> + (1+0,078с)[η], где с — конц-ия, и что [η] повышается

с увеличением кажущегося мол. веса  $M$ , найденного криоскопически, в соответствии с ур-нием  $[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-4} M + 0,006$ .

Сообщение III. Получены этилендиамин, тетраметилендиамин, гексаметилендиамин, октаметилендиамин (III) и декаметилендиамин (IV) и изучена поликонденсация этих диаминов с I. Конденсацией в расплаве из диаминов и диметилового эфира I при молярном соотношении диаминов: I, равном 1—2, при 110—275° и продолжительности р-ции 1 час получают желтые или серые полимеры с т. пл. выше 250°, не образующие нитей. Взаимодействием диаминов с I или диметилловым эфиром I в *m*-крезоле при молярном соотношении диаминов: I, равном 1—1,3, и 120—275° получают серые полимеры, не образующие нитей, с т. пл. ~ 230—260°. Исключение составляет поликонденсация III или IV с I (молярное соотношение равно 1) при 218° в течение 4—5 мин., в результате которой получают полимеры с т. пл. ~ 300—340°, способные давать волокна белого цвета.

Сообщение IV. Проведена конденсация II с нитропроизводным I, с диметилловым эфиром нитропроизводного I, с диметилловым эфиром аминопроизводного I, с аминопроизводным I, с диметилловым эфиром ацетамидо-производного I, с монохлорпроизводным I, с 2,5-дихлорпроизводным I и с диметилловым эфиром 2,5-дихлорпроизводного I при молярном отношении II: производное I равном 20—22, 160—250°, 1—760 мл и продолжительности р-ции 1—7 час. Т-ры плавления полученных полимеров обычно равны 80—120° (ниже т-ры плавления полимеров, полученных из I и II ранее; см. сообщение I) и полимеры растворимы в  $\text{CHCl}_3$ , ацетоне или пиридине, за исключением полимера, полученного из диметилового эфира аминопроизводного I или из аминопроизводного I. Авторы считают, что нитро- или хлорпроизводные могут быть применены для получения хороших волоконобразующих материалов.

Г. К.

71873. Синтез полиамидов, содержащих в цепи гидроксильную группу. I. Идентификация гидроксильной группы в полимере. Та и я ма. II. Строение и поликонденсация соли из монолактона  $\gamma$ -оксипимелиновой кислоты и гексаметилендиамина. Та и я ма. Така та (水酸基を含むポリアミドの合成. 第2報. 重合體中の水酸基の確認. 谷山雅一. 水酸基を含むポリアミドの合成. 第1報.  $\gamma$ -オキシピリジン酸モノラクトンとヘキサメチレンジアミンとの鹽の構造と重合について. 谷山雅一, 高田利宏). 工業化学雑誌, Korē karaku dзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 6, 438—439; № 7, 501—504 (япон.)

Сообщение I. Лактон моноэтилового эфира  $\gamma$ -оксипимелиновой к-ты нагревают с конц.  $\text{HCl}$  на водяной бане и через 2—4 дня получают лактон  $\gamma$ -оксипимелиновой к-ты (I), белые кристаллы, т. пл. 81—83°. Из 1 моля I и 1 моля гексаметилендиамина (II) в абс. спирте (0°, 4 часа) получают кристаллич. продукт присоединения I с II (III), т. пл. 185—186°. III нагревают при 170—180° в течение 7 час. в запаянной трубке и получают светлокоричневый полимер. Присутствие OH-группы в полимере доказано р-цией с  $\text{p-Brg}_6\text{H}_5\text{COCl}$  в смеси пиридина с толуолом; строение полимера  $[\text{OC}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_n$ .

Сообщение II. Кристаллич. в-во, полученное взаимодействием монолактона  $\gamma$ -оксипимелиновой к-ты и II, было подвергнуто хроматографии. анализу на бумаге для сравнения с солью II и адипиновой к-ты. Результаты показывают, что исследуемая соль не является продуктом присоединения, как сообщалось ранее (см. сообщение I), а является амидом, содержащим OH-группу, следующего строения:  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ . Это соединение может поликонденсироваться при т-ре ниже 200° под уменьшенным давлением.

Г. К.

71874. Полиамиды из 2,2'-бис-[5(4Н)-оксазолонов.] Кливер, Прафт (Polyamides from 2,2'-bis-5(4H)-

oxazolones. Cleaver Charles S., Pratt Burt C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 6, 1541—1543 (англ.)

Взаимодействием 2,2'-бис-[5(4Н)-оксазолонов.] (2,2'-диазлактонов (I)) (см. РЖХим, 1956, 12931) с гексаметилендиаминном (II) в инертных р-рителях при 25—60° получены полиамиды (III), основное звено молекул которых состоит из остатка  $\alpha$ -аминокислоты и соединения

двухосновной к-ты и диамина:  $x(\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')\text{N}=\text{C}-)_2\text{R}(\text{I}) + x\text{II} \rightarrow (-\text{COCR}'\text{R}''\text{NHCORCONHCR}'\text{R}''\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-)_x$  (III), где  $\text{a R}=(\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$ ;  $\text{b R}=(\text{CH}_2)_6$ ,  $\text{R}'=\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_{10}$ ;  $\text{c R}=\text{p-C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ ;  $\text{d R}=\text{p-C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$ ;  $\text{e R}=\text{m-C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{R}''=\text{iso-C}_6\text{H}_5$ . Внутренняя вязкость III изменяется от 0,36 (для IIIb) до 1,81 (для IIIg), а т-ра размягч. — от 140 (для IIIa и IIIb) до 312° (для IIIg). N-замещ. алифатич. диамины (2,6-диметилпиперазин, N,N-диизобутилгексаметилендиамин) сразу с I полимеры низкого мол. веса. Гексаметиленгликоль (в присутствии кислых и щел. катализаторов) и м-фенилендиамин также не образуют с I высокомолекулярных III. Это, вероятно, объясняется тем, что одновременно с основной р-цией протекает катализируемая основаниями побочная р-ция перегруппировки I:  $x\text{I} \rightarrow (-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CONCH}(\text{CH}_3)\text{CONCH}(\text{CH}_3)\text{CO})_x$ . Р-р 0,223 моля II

в 500 мл  $\text{CHCl}_3$  быстро и при перемешивании добавляют к р-ру 0,223 моля I в 1,5 л  $\text{CHCl}_3$ . Смесь выдерживают 1 час при ~ 20° и нагревают при 60° 15 мин., выход IIIg колич. В отличие от других III, растворимых только в  $\text{HCOOH}$  и *m*-крезоле, IIIa растворим также в холодной воде. При проведении синтеза в сильно разб. р-ре в случае Ia и II (по 0,358 моля в 700 мл пиридина) получают наряду с IIIa также 2,0 г 1,4,11,14-тетрааза-3,3,12,12-тетраметил - 2, 5, 10, 13 - циклоэкозатетраон

$(\text{CH}_2)_6\text{NHCOC}(\text{CH}_3)_2\text{NHCOC}(\text{CH}_2)_4\text{CONHC}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}$  т. пл. 258—259° (из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -аcetона). Если в I  $\text{R}=\text{p-C}_6\text{H}_4$  и  $\text{R}'=\text{H}$ , то при добавлении к нему р-ра диамина появляется яркочерная окраска, что можно объяснить указанным превращением I. По данным рентгеновского анализа III преимущественно аморфны, как до, так и после холодной вытяжки.

Е. 3.

71875. Способные к диализу производные  $\gamma$ -аминомасляной кислоты, содержащиеся в поливинилпирролидоне. Браун, Конден (Dialysable derivatives of  $\gamma$ -aminobutyric acid in polyvinyl pyrrolidone. Brown Patricia C., Conden R.), Chemistry and Industry, 1955, № 45, 1452—1453 (англ.)

При диализе 15%-ного водн. р-ра поливинилпирролидона (I) с целью получения конц. р-ра было установлено образование значительных кол-в  $\gamma$ -аминомасляной к-ты (II). Доказано, что II образуется не из низкомолекулярных фракций I, а из  $\alpha$ -пирролидона присоединением молекулы воды к молекуле  $\alpha$ -пирролидона. Поэтому, хотя концентрирование протеинов диализом является удобным методом для многих целей, этот метод непригоден в случае анализа на содержание аминокислоты или азота.

Е. К.

71876. О полимеризации виниллактамов. Шостаковский М. Ф., Сидельковская Ф. П., Зеленская М. Г., Моргунова Е. С., Сообщ. о науч. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, вып. 3, 5—8

Синтезированы винилпирролидон, винилпиперидон и винилапролактан (I) методом прямого метилирования соответствующих лактамов. Разработана методика колич. определения виниллактамов (II) на основе р-ции их с щел.



лочно и иодом. II полимеризуется в присутствии  $H_2O_2$  и динитрила азоизомасляной к-ты и не полимеризуются под влиянием перекиси бензоила (0,2%). Изучена совместная полимеризация I с метилметакрилатом (III), винилбутиловым эфиром (IV) и с  $\beta$ -бутокситетилвинилсульфидом (V). Установлена зависимость состава полученных сополимеров от состава исходной смеси и их растворимость в органич. р-рителях. Сополимеры V с IV всегда богаче звеньями I, чем смесь мономеров, тогда как в случае сополимеров I с III или V наблюдается обратная картина. Т. М.

**71877 Д. Взаимодействия макромолекул. Эренпрейс** (Macromolecular interactions. Ehrenpreis Seymour. Doct. diss., New York Univ., 1954), Dissert. Abstr., 1955, 15, № 6, 960 (англ.)

Физико-химическими методами исследовалось взаимодействие кональбулина (I) и лизоцима (II) в р-ре, приводящее к образованию комплексов с отношениями I : II = 1 : 1 и 1 : 2. Этим комплексам соответствуют константы диссоциации  $5,7 \cdot 10^{-5}$  и  $\sim 10^{-3}$  моль/л. Взаимодействие носит электростатич. характер и усиливается при понижении

ионной силы р-ра. Измерения спектра поглощения Fe — I и оптич. вращения позволяют заключить, что комплексобразование не сопровождается изменениями нативной структуры I или II. Исследовалось также взаимодействие I и II с дрожжевой нуклеиновой к-той (III). Комплексообразование между III и I или II почти не имеет места, но взаимодействие молекул III между собой значительно. С. Ф.

**71878 Д. Исследование влияния некоторых неэлектролитов на водные растворы желатины в условиях нагрева.** Жила Г. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорганич. химии АН УССР, Киев, 1956

См. также разделы: *Каучук натуральный и синтетический. Резина и Синтетические полимеры. Пластмассы и рефераты*: Физ. св-ва высокополимеров 70931, 71707. Кинетика и механизм полимеризации 71171, 71231, 71234, 71235, 71244, 71557, 71560. Синтез высокомогл. в-в 71707, 71712, 73185, 73188, 73190, 73191, 73215, 73219—73222, 73690. Природн. высокомогл. в-ва 73249, 73251 73259—73261, 73263, 73264, 73663.

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**71879. Аналитическая химия [в Японии]. Сомия** (分析化学. 宗宮尚行), 化学と工業, Kagaku to kogyō, Chem. and Chem. Ind., 1953, 6, № 10, 485—487 (япон.)

**71880. Метод цилиндрической печи. Вейс** (Die Ring-ofenmethode. Weiss Herbert), Mikrochim. acta, 1956, № 4—6, 667—681 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана цилиндрич. печь для концентрирования вымываемых из осадков растворимых продуктов в пределах узкой концентрической зоны на фильтровальной бумаге. Печь представляет собой алюминиевый блок с отверстием диам. 22 мм, снабженный нагревательной обмоткой. С помощью дополнительного сопротивления осуществляют регулировку т-ры, доводя ее до  $105^\circ$  на поверхности блока. Если в капле анализируемого р-ра на бумаге необходимо произвести осаждение газами, для этой цели пользуются стеклянной аппаратурой, в которой реактив просасывает через фильтр с каплей р-ра. Такую аппаратуру применяют для предварительного разделения определяемых ионов на группы. В некоторых случаях, как, напр., при анализе смеси катионов Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Al, Cr, Ti, Pb, Bi, Cu, Cd, Sn, Sb, производят разделение на несколько групп, сначала осаждавая сульфиды, а затем последовательно вымывая осадок 0,1 н. HCl, водн. р-ром аммиака и желтым полисульфидом аммония. В первой зоне находятся Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Al, Cr, Ti; во второй — Cu и Cd; в третьей — Sb и Sn. В месте нанесения капли анализируемого р-ра остаются Pb и Bi в виде сульфидов. Поскольку конц-ия определяемых ионов в зонах может быть даже выше, чем в исходном пятне, описываемый метод можно использовать для полуколич. определений. Такие определения возможны и в очень разб. р-рах, если на одно и то же место фильтра нанести и концентрировать несколько капель анализируемого р-ра. При определении  $Fe^{3+}$ , основанном на сравнении интенсивности окраски берлинской лазури в анализируемой пробе и соответственно приготовленных стандартах, достаточно  $2\gamma FeCl_3$ . Метод можно также использовать для определения Ni (в виде диметилглиоксимата), Co (в виде  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолата) и Cu (осаждением сульфида). Н. П. **71881. Точность и воспроизводимость быстрых методов анализа силикатов. Мерси** (The accuracy and precision of rapid methods of silicate analysis. Mercy

Edward L. P.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 9, № 4, 161—173 (англ.)

В результате критич. исследования ранее описанных быстрых методов анализа силикатов (Schapiro L., Brannock W. W., U. S. Geological Survey Circular, 1952, 165) установлено, что для одиночных определений быстрые способы определения  $SiO_2$ , полного содержания Fe, FeO, MgO, CaO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  и  $P_2O_5$  достаточно точны и воспроизводимы. Одиночные определения  $TiO_2$  точны, но лишь умеренно воспроизводимы. Одиночные определения  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  характеризуются удовлетворительной точностью и воспроизводимостью. При удовлетворительной воспроизводимости результаты определения MnO характеризуются малой точностью. Точность и воспроизводимость одиночных определений  $H_2O$  неудовлетворительны. Если перечисленные ингредиенты силикатов определяют на основании результатов 6 параллельных анализов, то во всех случаях, кроме  $H_2O$ , обеспечивается высокая воспроизводимость. Для  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$  и полного содержания Fe быстрые методы обеспечивают даже более высокую воспроизводимость результатов, чем общепринятые методы хим. анализа. Воспроизводимость результатов определения  $Al_2O_3$ , MnO, MgO, CaO и полного содержания Fe быстрыми методами выше, чем спектроскопич. Для определения полного содержания Fe автор рекомендует метод, основанный на комплексообразовании с тиаглицеоловой к-той. Для определения Са с хорошими результатами используют ранее описанный вариант комплексометрич. титрования (Cheng K. L., Bray R. H., Soil., 1951, 72, 449). С этими изменениями быстрые методы пригодны для петрографич. исследований, для серийных и одиночных анализов силикатных пород. Н. П.

**71882. Масс-спектрометрия. Дайблер** (Mass spectrometry. Dibeler Vernon H.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, part 2, 610—615 (англ.)

Обзор литературы за 1954—1955 годы. Библ. 284 назв.

**71883. Комбинационное рассеяние света. Розенбаум** (Raman spectroscopy. Rosenbaum E. J.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, part 2, 596—597 (англ.)

Краткий обзор литературы за 1954—1955 гг. Библ. 32 назв. Г. К.

**71884. Ультрамикрoанализ: его прошлое, настоящее и будущее. Вильсон** (Ultramicroanalysis: past, present

and future. Wilson Cecil L.), *Mikrochim. acta*, 1956, № 1-3, 91—103 (англ.)

После обзора последних достижений качеств. и полуколич. объемных и весовых методов ультрамикрoанализа, автор рассматривает возможные направления его дальнейшего развития. При этом он указывает на использование весовых методов в ультрамикромасштабе, на применение ультрамикрометода для изучения химии радиоактивных элементов, для исследования проблем коррозии, для изучения химии отдельных клеток организмов. Автор придает большое значение дальнейшему развитию капельного метода и более широкому внедрению физ.-хим. методов для обнаружения конечной точки при различных титрованиях. Он подчеркивает важность открытия принципиально новых методов определения углерода и водорода в органич. соединениях. Подчеркивается необходимость расширения существующих в настоящее время границ применения ультрамикрoанализа ( $10^{-8}$  г или  $10^{-3}$  мл). Повышение верхней границы применения метода до 50—100 γ приведет к упрощению методики и даст толчок использованию ультрамикрoанализа в обычных лабораториях.

**Н. П. 71885.** Некоторые примеры применения отражательного фотоденситометра к капельному анализу. Эрс (Some applications of the use of the reflectance photodensitometer to spot test analysis. Ayers Cora W.), *Mikrochim. acta*, 1956, № 9, 1333—1349 (англ.; рез. нем., франц.) Измерения интенсивности окраски пятен от капельных проб на фильтровальной бумаге производились с помощью отражательного денситометра фирмы Джойса и Лёбля. Хотя отсчеты денситометра связаны с конц-ией окрашенного в-ва линейной зависимостью только в узком интервале конц-ии, метод пригоден для выполнения колич. определений. Для получения воспроизводимых результатов окраска должна быть равномерно распределена по поверхности строго определенной величины. Однородность окраски зависит от сорта использованной фильтровальной бумаги, от объема р-ра, нанесенного на бумагу, и от метода добавления реактива к испытуемому р-ру. Обычно 5—10 μл наносят в виде пятна diam. 5—10 мм на бумагу ватман № 3 (для подвижных жидкостей) или № 1 (для вязких р-ров), которую погружают затем в р-р реактива. Метод отражательной денситометрии использован для колич. микроопределения следующих в-в: а) 0,5—5 γ металлов, образующих темнокрасные сульфиды ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ); б) до 0,01 γ  $\text{Cu}^{2+}$  и 0,02 γ  $\text{Ni}^{2+}$  — с помощью р-ции с рубеоновой к-той; в) до 0,025 γ  $\text{Mn}^{2+}$  — по р-ции выделения  $\text{MnO}_2$  и металлич. Ag при взаимодействии с солями  $\text{Ag}^+$  в аммиачном р-ре; г) до 0,25 γ  $\text{F}^-$  — по р-ции высвобождения красителя из комплекса  $\text{Th}(4+)$  с амарантом; д) до 5 γ ниона — по р-ции с красителем солацетом синим; е) для определения аминов и аминокислот по р-ции с нингидрином. Метод отражательной денситометрии в большинстве случаев значительно превосходит по быстроте обычные хим. методы и обеспечивает точность 2—5%.

**Н. П. 71886.** Капельный анализ. XXI—XXVII. Цубаки, Хара (斑點分析. XXI—XXVII. 椿勇, 原重雄), *分析化学*, Бунсёки кагаку, *Japan Analyst*, 1955, 4, № 9, 563—565 (япон., рез. англ.)

Описаны капельные р-ции на ряд катионов. XXI. Для открытия U используют восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  с помощью  $\text{U}^{4+}$  и развитие розовой окраски при действии щел. р-ра диметилглюксима на  $\text{Fe}^{2+}$ ; открываемый минимум (OM) 0,98 γ U.

XXII. Для открытия  $\text{CO}_2$  используют ее способность обесцвечивать коричневый феррицианид уранила; OM 0,4γ  $\text{CO}_2$ .

XXIII. Р-р металлич. Se в р-ре KCN при подкислении дает красный осадок Se; OM 10γ Se.

XXIV. Смесь цинхонина с KJ дает белый осадок при добавлении Cd; OM 0,7γ Cd.

XXV. Смесь цинхонина с  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  дает белый осадок при добавлении  $\text{Br}^-$ ; OM 5γ  $\text{Br}^-$ .

XXVI. Р-р  $\text{V}^{3+}$  восстанавливает соли Ge с образованием колл. осадка; OM 5γ Ge.

XXVII. Для открытия Be используют выделение фтора из фтористых соединений в р-ре в  $\text{H}_2\text{O}_2$  при добавлении Be, идущее с образованием желтой надтитановой к-ты; OM 3γ Be. Предыдущее сообщение см. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, 1950, 71, 505.

**А. З. 71887.** О соосаждении микрограммовых количеств мышьяка с фосфатом магния и аммония. Назаренко В. А., Бык Г. И., *Укр. хим. ж.*, 1956, 22, № 2, 234—235

Исследовано выделение с осадком  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 0,2-0,9\gamma$  As. Показано, что субмикрограммовые кол-ва As можно количественно соосадить с  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Определение As в осадке выполняли молибдатно-гидразиновым методом.

**М. П. 71888.** Влияние старения растворов хлористого бария на размер частиц сульфата бария. Бogan, Мойер (Effect of aging solutions of barium chloride on particle size of barium sulfate. Bogan Edgar J., Moyer Harvey V.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 4, Part 1, 473—476 (англ.)

Размер кристаллов  $\text{BaSO}_4$  (I), выпадающих при добавлении 4—5%-ного р-ра  $\text{BaCl}_2$  (II) к слабосолянокислоте р-ру  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , по данным седиментометрич. измерений, зависит от возраста р-ра II, способа его предварительной обработки и от особенностей препарата II, использованного для приготовления осадителя. Применение бидистиллата для растворения II вместо дистиллата и дополнительная перекристаллизация II обуславливают лишь незначительное увеличение размеров кристаллов II. Если для растворения использован дегидратированный II или тонкоизмельченные кристаллы  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , то свежеприготовленный р-р осаждает значительно более мелкие кристаллы I, чем р-р обычных кристаллов  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Свежеприготовленный р-р крупных монокристаллов II осаждает большие кристаллы I. Р-р, приготовленный после измельчения или дегидратации таких же монокристаллов II, осаждает мелкие кристаллы I. По мере увеличения возраста р-ров II размер осаждаемых ими кристаллов I до определенного предела возрастает. Свежеприготовленные р-ры II, но предварительно профильтрованные через пористый стеклянный фильтр, также осаждают крупные кристаллы I. Такое влияние фильтрования или старения р-ров II авторы связывают с уменьшением числа зародышевых недиссоциированных на ионы и неполностью растворенных агрегатов II, являющихся центрами кристаллизации I. Аналогичное влияние возраста р-ров осадителя на размеры осаждаемых кристаллов установлено при осаждении I р-ром  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , при осаждении  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  р-ром  $\text{CaCl}_2$ , при осаждении  $\text{BaCrO}_4$  р-ром II.

**Н. П. 71889.** К вопросу об экстракционном разделении в неорганическом анализе. Малисса, Брокман (Beiträge zur Extraktionstrennung in der anorganischen Analyse. Malissa H., Brockmann H.), *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1956, 28, № 4, 290—292 (нем.; рез. англ., франц.)

Новые экстракторы рассчитаны на колич. экстрагирование р-рителями легче или тяжелее воды. После введения спец. вставки с вращающейся воронкой экстрактор пригоден для экстракции (Э) до 10 г железа или других элементов. Прибор использован для колич. Э  $\text{Te}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}(3+)$  из 20 мл  $\text{HCl}$  1 : 1. Экстрагирующий р-ритель отгонялся на анализируемый р-р из колбы, содержащей 200 мл чистого эфира и 2 мл брома. Продолжительность Э 4 часа. Se, B,  $\text{V}(5+)$ , Cu, P,  $\text{Sn}^{2+}$  и Co в этих условиях извлекаются соответственно на 90,2; 80; 57,8; 14,8; 14; 5—10 и 3,2%, а Ni,  $\text{Cr}^{3+}$ , Ti,  $\text{V}(4+)$  и Al не экстрагируются вовсе. Описанный метод Э применен для отделения Fe при определении Al и Ti в чистом железе. Предварительная обработка перед Э сводится к растворению 10 г металла в 100 мл

конц.  $\text{HCl} + 2 \text{ мл}$  конц.  $\text{HNO}_3$  и удалению  $\text{SiO}_2$  известным методом. Р-р, освобожденный путем Э от основной массы Fe, выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в  $<30 \text{ мл}$  воды, доводят pH добавлением аммонийно-тартратного буфера до 4 и после приливания 5%-ного пирролидиндиэтиокарбамата аммония (I) экстрагируют хлороформом остаток и Fe, а также Ni, Co, Cu, Mn и т. д. В водн. р-ре добавлением 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$  разрушают I, упаривают до половины, подкисляют  $\text{HCl}$  до pH 1, а затем осаждают Ti 6%-ным купферомом и прокаливают осадок до  $\text{TiO}_2$ . Фильтрат упаривают досуха, остаток сплавляют с  $\text{KHSO}_4$  и из водного р-ра плава осаждают оксиниолитат Al.

Н. П.  
71890. Микрометод точного хронометрического определения концентрации растворов. Никитин Е. К., Пономарева Е. Н., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, 7(10), 223—233

Метод хронометрич. титрования, примененный к цепной р-ции между анионами  $\text{SO}_3^{2+}$  и  $\text{JO}_3^-$ , сводится к фиксированию начала и условного «конца» р-ции, т. е. к точному измерению периода индукции, конец которого должен быть отмечен окрашиванием, помутнением или обесцвечиванием. Анализируемый р-р после соответствующей обработки титруют в объеме 1 мл каплей р-ра реактива из микробюретки с притертым краном. Искомую конц-ию определяют по величинам периода индукции для исследуемого и контрольного р-ров. Приведены ф-лы для расчета конц-ий  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{KJO}_3$ . Погрешность не более  $\pm 1,0\%$ . Метод позволяет определять конц-ии как основных реагентов, так и активных добавок, влияющих на скорость данной р-ции.

Б. Т.  
71891. Применение гидратов окисей щелочных металлов для разделения подгрупп меди и мышьяка в качественном анализе. Вогел, Крессуэлл, Джефри, Лестер (The use of alkali hydroxides for the separation of the copper and arsenic groups in qualitative inorganic analysis. Vogel A. I., Gresswell W. T., Jeffery G. H., Leicester J.), Analyst, 1956, 81, № 961, 244—245 (англ.)

Для разделения подгрупп As и Cu был предложен (Holness H., Trewick R. F. G., Analyst, 1950, 75, 276) 1%-ный р-р LiOH, содержащий 5%  $\text{KNO}_3$ . Опыты других исследователей (РЖХим, 1956, 54701) и автора настоящей статьи показали, что LiOH не обладает никакими преимуществами по сравнению с NaOH или KOH и что использование LiOH даже менее удобно, так как р-р должен быть защищен от  $\text{CO}_2$  воздуха. Определена растворимость  $\text{SnS}$  в 100 мл кипящего р-ра KOH различной конц-ии: 0,21 г в 0,5 н.; 0,26 г в 1 н.; 0,31 г в 2 н.

Л. Ч.  
71892. Приготовление свободных от карбоната растворов сильных оснований. Армстронг (Preparation of carbonate-free solutions of strong bases. Armstrong D. M. G.), Chemistry and Industry, 1955, № 44, 1405—1406 (англ.)

Для приготовления свободного от карбоната р-ра сильного основания этот р-р сначала обрабатывают избытком  $\text{Ba(OH)}_2$ , а затем пропускают через колонку с сульфуголем (сеокарб 225), находящемся, напр., в К-форме (при приготовлении свободного от  $\text{CO}_3^{2-}$  р-ра KOH). В результате обмена ионов  $\text{Ba}^{2+}$  на соответствующие катионы получается р-р, свободный как от ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , так и от ионов  $\text{Ba}^{2+}$ . На входе колонки помещают воронку с пористой пластинкой, на которой задерживается осадок  $\text{BaCO}_3$ . Очищ. р-р переводят в склянку из щелочустойчивого стекла, закрытую резиновой пробкой с двумя стеклянными трубками. Первую трубку (доходящую до дна склянки) соединяют с колонкой с помощью полиэтиленовой трубки; вторую (короткую) трубку присоединяют к вакуумному насосу. Регенерацию колонки производят обработкой сначала  $\text{HCl}$  (для растворения  $\text{BaCO}_3$  в головной части

колонки), затем р-ром нитрата соответствующего катиона. Описанный метод лучше метода Девиса и Нэнколласа (Davies C. W., Nancollas G. H., Nature, 1950, 165, 237), основанного на применении сильно основного анионита амберлита IRA-400, так как позволяет получать р-ры щелочей, свободные также и от анионов, и от органич. оснований.

А. Г.  
71893. Термометрическое титрование хлорида четырехвалентного олова. Зенчельский, Перизид, Кобб (Thermometric titration of stannic chloride, Zenchelsky S. T., Periale James, Cobb J. C.), Analyst. Chem., 1956, 28, № 1, 67—69 (англ.)

Р-р  $\text{SnCl}_4$  в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  или  $\text{CCl}_4$  титруют р-ром диоксана (I) в том же р-рителе при постоянной т-ре (расход I 6—8 мл на пробу, точность титрования 0,3%). Для калориметрич. определений термистор градуируют по стандартному термометру, применяя для измерения сопротивления мостик Уитстона. Для выявления роли р-рителя при титровании и подбора удобных областей конц-ий произведены калориметрич. измерения теплот разбавления чистого  $\text{SnCl}_4$  (на 1 моль  $\text{SnCl}_4$ ), р-ции I с р-ром  $\text{SnCl}_4$  (на 1 моль  $\text{SnCl}_4$ ), разбавления I (на 1 моль I).  $\Delta H$  вычисляют по теплотворной способности р-рителя. В результате исследования установлено, что стехиометрич. область конц-ий (в ммольях  $\text{SnCl}_4$  на 100 мл р-рителя) для  $\text{C}_6\text{H}_6$  3—15, для  $\text{CCl}_4$  3—35 (точность определения  $\pm 1\%$ ), для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  6—24 (точность определения  $\pm 5\%$ ). Р-ция в  $\text{CHCl}_3$  более сложна и включает, по-видимому, кристаллизацию; применять этот р-ритель не рекомендуется. Метод применим для определения обобщенных (апротонных) к-т в органич. р-рителях.

М. П.  
71894. Аналитическое исследование полифосфатов. I. Кривые амперометрического титрования ионов металлов трифосфатом натрия. Кобаяси (ポリリン酸に關する分析化學的研究. 第1報. トリリン酸ナトリウムによる, 小林正光), 日本化學雜誌, Нихон кагаку зассэн, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 7, 793—796 (япон.)

71895. Основы комплексометрического титрования. Ямамото (錯滴定法の基礎・山本勇蔵), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst., 1956, 5, № 4, 239—248 (япон.)

Обзор. А. Б.  
71896. Мурексид, его индикаторные свойства и метод приготовления. Сочеванова М. М., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 2, 219—222

Мурексид (I) в кислой и нейтр. среде окрашивает р-р в красный цвет. В щел. среде при pH > 11 молекула I диссоциирует с образованием аниона пурпурной к-ты, окрашенного в лиловый цвет. С  $\text{Ca}^{2+}$  и некоторыми другими катионами I образует окрашенные в интенсивно красный цвет комплексные соединения, которые менее устойчивы, чем соответствующие соединения с комплексом (II). Поэтому при титровании II происходит «исчезновение» катионов из р-ра и наступает резкий переход окраски р-ра в синефиолетовую. В щел. среде (NaOH или KOH)  $\text{Mg}^{2+}$  не образует окрашенного соединения с I, что дает возможность проводить прямое определение Ca в присутствии Mg. Аналогично Ca в щел. среде ведут себя ионы Sr и Zn. Наблюдается переход окраски I из гераниево-розовой в аметистовую. Для синтеза I 4 г мочевого к-ты обрабатывают в фарфоровой чашке при помешивании 10 мл конц.  $\text{HNO}_3$  (в 2—3 приема). После прекращения бурной р-ции чашку ставят на водяную баню и упаривают до прекращения выделения газа и превращения продукта в желтовато-кремовую массу. Нагрев бани периодически прекращают, иначе масса может осолиться. Чашку снимают с бани и дают слегка остыть. Прибавляют 2 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 : 2) (масса окрашивается в пурпурно-красный цвет). Чашку ставят на водяную баню и упаривают до тех пор, пока при охлаждении на палочке не будет образовываться хрупкая масса. Темнопурпурную массу перено-



сят в ступку с 30—40 г растертого  $K_2SO_4$  или  $KCl$ . После охлаждения  $I$  растирают с  $K_2SO_4$  до получения однородной массы. Смесь рекомендуется хранить в банке из темного стекла. Качество  $I$  проверяли титрованием чистых солей  $Ca$  в присутствии  $Mg$   $p$ -ром  $II$ . При титровании 0,1 н.  $p$ -ром  $II$  резкий переход происходит при добавлении 1 капли  $p$ -ра; с 0,01 н.  $p$ -ром происходит изменение окраски при прибавлении 2—3 капель.

**71897. Применение пирогаллолкарбоновой кислоты в качестве комплексометрического индикатора.** Коваржик, Моучка (Die Anwendung der Pyrogallolcarbonsäure als komplexometrischem Indicator. Kovářik Miloš, Moučka Milan), Z. analyt. Chem., 1956, 150, № 6, 416—420 (нем.).

Пирогаллолкарбоновая к-та ( $I$ ) применима в качестве индикатора при прямом титровании  $p$ -ров  $Ca^{2+}$  0,1  $M$   $p$ -рами комплексона  $III$  ( $II$ ) в шел. среде ( $pH$  12); в конечной точке происходит резкое изменение фиолетово-красной окраски  $p$ -ра в желтую. Присутствие  $Mg^{2+}$  на результаты титрования (даже в 5-кратном избытке) не влияет. Прямое титрование  $Ba^{2+}$  или  $Sr^{2+}$ , вследствие недостаточно отчетливого изменения окраски, не рекомендуется; ионы обоих этих металлов, а также и  $Ca^{2+}$ , определяют косвенным методом; избыток  $II$  оттитровывают 0,1  $M$   $p$ -ром  $BaCl_2$ . В конечной точке окраска  $I$  изменяется из желтой в фиолетово-красную. Описанный косвенный способ применим для определения  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  и всех металлов, стабильных в шел.  $p$ -рах и образующих бесцветные комплексонаты. Метод применим для определения  $Ca$  в питьевой воде. К 200 мл воды прибавляют несколько кристаллов  $Na_2S$  (для осаждения тяжелых металлов), подщелачивают до  $pH$  12, добавляют 20 мл насыщ.  $p$ -ра  $I$  и титруют 0,1  $M$   $p$ -ром  $II$ .

**71898. Новый метод комплексометрического титрования с индикаторами.** Шайо (Egy új indikációs módszer a komplexometriában. Sajó István), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 5, 176—177 (венг.; рез. нем.). Метод основан на вытеснении  $V(5+)$  из его комплексонатов почти всеми ионами металлов. Вытесненный  $V(5+)$  дает с соответствующими индикаторами, напр. с дифенилкарбазоном или дифенилкарбазидом, резкое изменение окраски. Конечная точка титрования обратима. Метод пригоден для прямого и косвенного определения. В первом случае добавляют к пробе буферный  $p$ -р (до  $pH$  5—6,5), несколько капель комплексоната  $V(5+)$ ,  $p$ -р дифенилкарбазона и титруют  $p$ -ром комплексона ( $I$ ) до обесцвечивания индикатора. Прямим титрованием можно определить все ионы, которые в указанной области  $pH$  образуют комплексы с  $I$ , но не выпадают в форме нерастворимых гидроксидов. При косвенном титровании  $I$  добавляют в избытке и оттитровывают в присутствии того же индикатора при  $pH$  4,5—6,5  $p$ -ром ванадата или других ионов (напр.,  $Mn$ ,  $Zn$ ,  $Pb$  и т. д.). В этом случае к пробе добавляют 2 мл 0,1  $M$  комплексоната  $V(5+)$  и  $p$ -р дифенилкарбазона. Описанным методом определяют почти все ионы, реагирующие с  $I$ .

**71899. Микротитрование этилендиаминтетрауксусной кислотой.** XV. 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол как комплексометрический индикатор. Флашка, Абдине (Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XV. 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol als komplexometrischer Indikator. Flaschka H., Abidine H.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 770—777 (нем.; рез. англ., франц.). 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол ( $I$ ) исследован как индикатор при комплексометрич. микротитровании в уксуснокислой среде. Вследствие слабой интенсивности окраски комплексов многих металлов с  $I$  и вследствие малой реакционной способности некоторых из них не рекомендуется проводить прямое титрование  $p$ -ров комплексона  $III$  ( $II$ ). Лучше всего оттитровывать избыток  $II$   $p$ -ром соли меди. Если при этом титровать до появления фиолетовой окраски комплекса

меди с  $I$ , то нужно вводить небольшую поправку на индикатор. Если фиолетовый  $p$ -р оттитровывать при помощи  $II$  до появления желтого окрашивания, то вводить поправку на индикатор не требуется, но в этом случае нужно работать в горячем  $p$ -ре (вследствие пониженной реакционной способности индикаторного комплекса). Титрование в уксуснокислом  $p$ -ре позволяет определять  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Cu$ ,  $Pb$  и  $Fe$ . Не мешают щел.-зем. металлы. Определять  $Al$  нельзя. Перечисленные элементы, а также  $Ca$ ,  $Mg$  и  $Mn$  можно титровать, кроме того, в аммиачной среде. Титрование в кислой и затем аммиачной среде в одном и том же  $p$ -ре позволяет определять последовательно два металла, напр.  $Ni$  и  $Mn$ ,  $Zn$  и  $Mn$  или  $Fe$  и  $Ca$ . Сообщение XIV см. РЖХим 1956, 7096.]

**71900. Реакция перекиси водорода с комплексами (этилендинитрило)-тетрауксусной кислоты и нитрилтриуксусной кислоты.** Чжэн Гуан-лу, Лотт (Reaction of hydrogen peroxide with complexes of (ethylenedinitrilo) tetraacetic acid and nitrilotriacetic acid. Cheng Kuang Lu, Lott Peter F.), Analyst. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 462—465 (англ.).

Вместо обычно применяемого отделения мешающих элементов перед спектрофотометрич. определением  $U$  в виде перекисного соединения рекомендуется их маскировка нитрилтриуксусной к-той ( $I$ ). Для выполнения определения к анализируемому  $p$ -ру добавляют 5 мл 0,25  $M$   $I$ , 2 мл 7  $M$   $NH_4OH$ , 2 мл 15%-ной  $H_2O_2$  и недостающее до 25 мл кол-во воды. Смесь,  $pH$  которой должен быть  $>10$ , спектрофотометрируют при 445 м $\mu$ . Метод пригоден для полевого определения  $U$  в рудах. Если 25 мл смеси содержит 3 мг  $U$ , то предельно допустимые кол-ва  $Fe$  (в виде  $FeSO_4$ ),  $Cr$  и  $Co$  составляют соответственно 4,5; 0,5 и 3,5 мг. Мешающее влияние  $Mo$  устраняют кипячением  $p$ -ра. Коричневый комплекс  $Fe^{3+}$  с  $I$ , образующийся в присутствии  $H_2O_2$ , быстро обесцвечивается. В  $p$ -рах с  $pH >10$   $Fe^{3+}$  образует в присутствии  $H_2O_2$  комплекс с (этилендинитрило)-тетрауксусной к-той ( $II$ ). В аналогичных условиях  $Co^{2+}$  образует синий комплекс с  $II$  и пурпурный — с  $I$ ; для этих комплексов закон Бера выполняется соответственно при 580 и 550 м $\mu$ . Для комплекса  $Fe^{3+}$  с  $II$  закон Бера выполняется при 520 м $\mu$ , что можно использовать для прямого спектрофотометрич. определения  $Fe$  в глинах. Образующиеся комплексы авторы рассматривают как перекисные соединения. Помимо  $UO_2^{2+}$ , желтые растворимые комплексы с  $I$  в присутствии  $H_2O_2$  дают ионы  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$  и  $VO_3^-$ . В этих условиях  $I$  осаждает  $Be$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Sb(3+)$ ,  $Sn(2+)$ ,  $Ce(3+)$ , но введением добавок тартрата осаждение первых 5 металлов предотвращается.  $Bi$  осаждается только в присутствии  $Cd$  или  $Hg$  с вероятным образованием висмутатов.

**71901. Производные роданина и 2-тиогидантоина как реактивы для неорганического анализа.** Туркевич Н. М., Гевлич В. Ф., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 2, 180—187 (рез. англ.).

Производные роданина ( $I$ ) и 2-тиогидантоина ( $II$ ) являются характерными реактивами на  $Ag$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Tl$ ,  $Pd$ ,  $Pt$  и  $Au$ . Специфичность  $p$ -ции не изменяется при замещении атомов  $H$  в пятом и третьем положении (а для производных  $II$  — и в первом положении) органич. радикалами, что указывает на комплекссообразование, а не на солеобразование. Добавочный атом  $S$  в молекулах  $I$  сильно увеличивает чувствительность  $p$ -ции с  $Au$ ,  $Tl$  и  $Ag$ . Ион  $Hg^{2+}$  обладает очень слабым аукохромным действием по сравнению с  $Ag$  и  $Au$ . Салицилиденные производные  $II$  являются характерными реактивами на  $W$  и  $Zn$ . Отчетливые  $p$ -ции, выполненные на бумажных полосках, сильно увеличиваются при освещении УФ-лучами. Полоски, насыщ.  $p$ -рами  $I$  и  $II$ , обладают флуоресценцией, которая резко изменяется при  $p$ -ции с вышеуказанными катионами.

**71902.** Изучение аналитического применения гетероциклических пигментов. I. Об окрашивании, возникающем между 5,8-диоксихиноксилином и различными ионами металлов. Каван, Хамагути, Тауamoto (異節環状色素を用いる分析化学的研究. 第1報. 5,8-ジオキシキノキサント金属イオンとの呈色について. 川合眞一, 浜口博, 立本光信), 分析化学, Бунсэки кагаку, Japan Analyst 1956, 5, № 3, 165—168 (япон.; рез. англ.)

Изучены окрашивания, даваемые 5,8-диоксихиноксилином (I) с различными ионами металлов при pH 1—12, и найдено, что I может быть в ряде случаев применен для качеств. и колич. определений. I имеет ясно выраженную тенденцию к образованию внутрикомплексных солей с металлами. Ионы  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $V(5+)$  и  $WO_4^{2-}$  и I дают окрашивание от оранжевого до красного, а  $Ag^+$  и  $Au^{3+}$  — голубое.  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  и I дают голубые осадки,  $Ti^{4+}$  — красновато-коричневый осадок. Образующиеся окрашенные соединения мало растворимы в органич. р-рителях и некоторые из них (в частности, соединения Cu и Zn) могут представлять полимеры и содержать кристаллизационную воду. При pH 3,5—5 только  $Cu^{2+}$  дает голубой осадок с I. Предельная чувствительность менее  $1 \mu g/ml$  Cu. I можно считать очень селективным и чувствительным реактивом для открытия Cu. М. П.

**71903.** 3- и 5-Оксиминометилсалициловые кислоты в качестве аналитических реактивов. Рай, Рай (3- and 5-oximinomethyl salicylic acids as analytical reagents. Ray Asit Kumar, Ray Priyadarajan), Sci. and Culture, 1956, 21, № 9, 547 (англ.)

3- (I) и 5-Оксиминометилсалициловые к-ты (II) реагируют с рядом металлов. I осаждает Cu при pH 1—2,5. Осадок  $Cu(C_6H_5NO_4)$  растворим в р-рах NaOH и  $NH_4OH$ , он может быть непосредственно взвешен после сушки при  $100-110^\circ$  в течение 1 часа. Прочие металлы не мешают осаждению, за исключением Th и Zr, которые при pH 2 осаждаются I.  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  и La также осаждаются в почти метр. р-рах.  $\sim 0,001$  г Cu можно определить очень точно; присутствие больших кол-в Ni не мешает. I образует белые осадки с Ag, Hg, Cd и Zn и желтовато-белые в слабодиссоциирующей среде с Pb и Bi, растворимые в к-те и щелочи. Ni при pH  $>3,2$  дает помутнение, исчезающее при добавлении  $CH_3OONa$ . Со образует желтовато-коричневый осадок в слабоаммиачной среде. При небольших кол-вах  $Fe^{3+}$  при pH 1,5—2,99 появляется фиолетовая окраска, при 2,96—6,72 красная и при 7—10,12 — желтая; при больших кол-вах  $Fe^{3+}$  образуется красно-коричневый осадок (при pH  $>5-6$ ), растворимый в щелочи с образованием желтого р-ра.  $UO_2^{2+}$  в разб. р-рах дает оранжево-красную окраску, в конц. р-рах (в слабодиссоциирующей среде) — желтовато-коричневый осадок. V дает желтую окраску в слабодиссоциирующей среде, Mo в щел. р-рах. Th и Zr осаждаются как I, так и II. I также полностью осаждает Cu, Ni и Pd из слабоаммиачных р-ров. Изучается применение I и II для отделения Th и Zr от церитовых земель. Ведутся работы по определению  $Fe^{3+}$  и U с I и II в составе соответствующих комплексов. М. П.

**71904.** Изучение реакций ацетилформазила и его производных с ионами минеральных солей. Дюпюи (Étude des réactions de l'acétylformazyle et de ses dérivés avec les ions minéraux. Dupuis Thérèse, m - me), Mikrochim. acta, 1956, № 9, 1415—1421 (франц.; рез. нем., англ.)

Тиосемикарбазон ацетилформазила (I) может быть использован для открытия  $NH_3$ . На каплю исследуемого р-ра наносится капля 4н.  $HNO_3$  и 1—2 капли насыщ. р-ра реактива в  $C_2H_5OH$ . Немедленно по краям появляется красный осадок (Ag предварительно отделяют, добавляя к р-ру бромную воду, отфильтровывая AgBr и нагревая р-р для удаления избытка Br $_2$ ). Мешают Fe, Au, Pd. Чувствитель-

ность 0,0495  $\mu$ . Оксим ацетилформазила (II) применяют для открытия Pd и Cu. Для определения Pd на каплю спирт. р-ра II наносят каплю 5%-ной  $CH_3COOH$  и каплю исследуемого р-ра (pH 1—3). При приготовлении свидетеля исследуемый р-р заменяют 0,1 н. HCl. В присутствии Pd появляется синяя окраска. Предел чувствительности на пластинке 0,08  $\mu$  в капле, на бумаге 0,16  $\mu$  в капле. Определению мешают большие кол-ва Pt. При открытии Cu на бумагу наносят каплю нейтр. или слабодиссоциирующего р-ра и 1—2 капли спирт. р-ра II. Немедленно появляется фиолетовое пятно на оранжевом фоне. Предел чувствительности 0,05  $\mu$  в капле. В присутствии Ni для устранения его влияния полученное пятно промывают 30%-ной  $CH_3COOH$ . В отсутствие Ni и в присутствии Pd определение ведут при pH 7. Допустимо соотношение Pd : Cu = 1 : 100. Изучены р-ции ацетилформазила и его семикарбазона. М. П.

**71905.** Определение констант диссоциации 4-(п-нитрофенил-азо)-8-оксихинолина. Рамая, Сундарамаи (Determination of dissociation constants of 4-(p-nitrophenyl-azo)-8-hydroxy-quinoline. Ramai A N. A., Sundarama V.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 8, 179 (англ.)

Определены константы диссоциации 4-(п-нитрофенил-азо)-8-оксихинолина (NQOH), полученного диазотированием очищ. п-нитроанилина 8-оксихинолином. Азокраситель перекристаллизовывали из  $C_2H_5OH$  и эфира до постоянной т. пл.  $258^\circ$ . Спектр поглощения спирт. р-ра NQOH, смешанного с равными объемами буферных р-ров, определяли фотометром Уника S. P. 350 D. G. с щелью 10 мм при 400—700 мμ. Обнаружены 2 максимума: при 480 и 600 мμ; последний, однако, изменялся с изменением pH, особенно в области pH 6—9. Коэфф. экстинкции с при 600 мμ оставался постоянным до pH 6,5; с дальнейшим ростом pH он заметно увеличивался вследствие амфотерности в-ва:  $OH^- + ^+HNQOH \rightleftharpoons NQCH \rightleftharpoons NQO^- + H^+$  с двумя константами диссоциации  $pK_1 = 7,3$  и  $pK_2 = 8,1$ . М. П.

**71906.** Салицилгидроксамовая кислота в качестве аналитического реактива. Часть I. Весовое определение кадмия, урана и ванадия. Бхадур (Salicylhydroxamic acid as an analytical reagent. Part I — Gravimetric estimation of cadmium, uranium and vanadium. Bhaduri Ajit Sankar), Z. analyt. Chem., 1956, 151, № 2, 109—118 (англ.)

Cd и U определяют непосредственно, V — в форме синевато-фиолетового комплекса, растворимого в органич. р-рителях. Салицилгидроксамовую к-ту (I) получают добавлением 3,5 г  $NH_2OH \cdot HCl$  к 50 мл 12%-ного р-ра NaOH при охлаждении до  $18-20^\circ$ . По каплям, при перемешивании, добавляют 5 г метилсалицилата и смесь оставляют на  $\sim 18$  час. При помощи 2 н. HCl из соломенно-желтого р-ра осаждают I; продукт перекристаллизовывают из горячей воды с добавкой  $CH_3COOH$ . I образует молочно-белые игольчатые кристаллы (т. пл.  $168-170^\circ$ ), труднорастворимые в холодной воде и спирте; при 30° растворимость  $\sim 0,5\%$ . 0,5 г I растворяют в 100 мл воды при встряхивании и нагревании на водяной бане, охлаждают и фильтруют; применяют свежеприготовленные р-ры. Для определения Cd  $\sim 150$  мл р-ра  $CdCl_2$  ( $\sim 0,1$  с Cd) обрабатывают избытком I и нагревают до кипения; при добавлении по каплям разб.  $NH_4OH$  появляется молочно-белый осадок, который отфильтровывают, промывают горячей водой и высушивают при  $110^\circ$ . Фактор пересчета на Cd 0,426. При определении U 100 мл подкисленного анализируемого р-ра ( $\sim 0,05$  г U) нагревают с избытком I и нейтрализуют разб. щелочью (0,1—0,2 н. NaOH) до pH 4,4—5,4; выделяются оранжево-красные кристаллы, которые отфильтровывают, промывают водой (рН 4,5—5), абс. спиртом и высушивают при  $105-110^\circ$ . Фактор пересчета на U 0,3902. Погрешность определения от  $-0,22$  до  $+0,05$  мг. При взаимодействии с р-ром (25—30 мл) ванадата ( $<5 \cdot 10^{-3}$  г V), слегка подщелоченным, I образует синее (или интенсивно фиолетовое)

соединение, которое количественно экстрагируют органич. р-рителем типа этилацетата, в присутствии незначительного кол-ва 2 н. HCl. Органич. слой выпаривают досуха и после прокаливания определяют V в форме  $V_2O_5$ . Присутствие щел. и щел.-зем. металлов, Mg и Mo не мешает. Fe, U и Ti мешают. Б. Ш.

**71907. Флуоресцентные кислотно-щелочные индикаторы.** Кошелева Г. Н. (螢光酸鹼指示劑. 柯希連桂 Г. Н.) 化學世界. Хуасюэ шицзе, 1956, № 5, 272—273 (кит.) См. РЖХим, 1956, 7037.

**71908. Новые кислотно-щелочные индикаторы для малых значений pH.** Кузнецов В. И., Кошелева Г. Н., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 2, 208—211

Предложен ряд новых аминоазоиндикаторов, содержащих галоген (Cl или Br) в орто-положении к азогруппе, переходящие в кислотную форму (0,03—4 н. HCl) при более низком значении pH, чем тропеолин 00. Переход окраски индикаторов контрастен, присутствие следов мешающих элементов на точность определения pH не влияет. Описаны синтезы данных индикаторов и значения pH их областей перехода. В. К.

**71909. Влияние органических оснований на распределение индикаторных кислот (и наоборот) в системе вода — хлороформ. Аналитические применения.** Томис, Коттионис (Influence of organic bases on the partition of indicator acids (and vice-versa) in a water-chloroform system. Analytical applications. Thomas George N., Kotionis Alexander Z.), Analyst. chim. acta, 1956, 14, № 5, 457—465 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучено влияние некоторых органич. оснований (прокаин, стрихнин, эфедрин, атропин, хининдин) на распределение бромтимолового синего в системе вода — хлороформ и исследовано влияние pH. Данные представлены рядом кривых зависимости растворимости в воде (в %) от pH. Установлено, что  $CHCl_3$  экстрагирует краситель в кол-ве, эквивалентном кол-ву добавленного основания. Рассмотрены некоторые применения метода к определению алкалоидов и других органич. оснований. Приведены методы косвенного определения прокаина, эфедрина, стрихнина и др. в технич. и медицинских препаратах, основанные на колориметрич. определении красителя, растворенного в органич. фазе. В. П.

**71910. Метод осадочной хроматографии в количественном анализе.** Копылова В. Д., Ольшанова К. М., Чмутов К. В., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 2, 167—169

Осадочная хроматография представляет собой метод разделения в-в, основанный на различии в растворимости труднорастворимых осадков. Размер окрашенной зоны хроматограммы количественно характеризует состав испытуемого р-ра. Четкие границы зон и одинаковая интенсивность окраски зон по длине получены для катионов Fe, Mn, Co на колонке, состоящей из 9 вес. ч.  $Al_2O_3$  и 1 вес. ч. осадителя (О) — щелочи. Длина зон уменьшается со снижением конц-ии катионов в р-ре. Для определения  $Fe^{3+}$  в р-ре наилучшим носителем (Н) является  $Al_2O_3$  и наиболее чувствительным  $K_4Fe(CN)_6$  при соотношении Н : О 100 : 1. С уменьшением кол-ва О при одной и той же конц-ии  $Fe^{3+}$  интенсивность окраски зоны уменьшается; с уменьшением pH р-ра длина зоны увеличивается. Безводн.  $Al_2O_3$  перемешивают с 1 н. р-ром О из расчета 5 мл 1 н.  $K_4Fe(CN)_6$  на 50 г  $Al_2O_3$ . Смесь помещают в колонку с diam. 4 мм и высотой 12—15 см; высота столба 5—6 см. Слой утапливают постукиванием о твердую поверхность до прекращения усадки. Перед проведением опыта в колонку вносят 2—3 капли 0,05 н.  $K_4Fe(CN)_6$ . Кислый р-р  $Fe^{3+}$  нейтрализуют до помутнения, муть растворяют в 1 капле 2 н. HCl. 1 мл р-ра вносят в колонку. По окончании фильтрации измеряют длину зоны и по калибровочной кривой находят конц-ию  $Fe^{3+}$ . По оси абсцисс откладывают длину зоны (в мм), по оси ординат — конц-ию  $Fe^{3+}$  (в мг/мл). Расхождение между результатами весового и хроматогра-

фич. методов определения  $Fe^{3+} \leq 4\%$ . Другие катионы не мешают. А. Р.

**71911. Удерживаемый объем изомерных гексенов и гексанов при распределительной хроматографии в системе газ — жидкость с эфирами фталатами в качестве жидкой фазы.** Салливан, Лотц, Уиллингем (Retention volumes of isomeric hexenes and hexanes in gas liquid partition chromatography using phthalate esters as liquid phase. Sullivan Lloyd J., Lotz John R., Willingham Charles B.), Analyst. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 495—498 (англ.)

Хроматография в системе газ — жидкость в комбинации с другими приемами хроматографии и методами анализа является наилучшим способом исследования смесей в-в с очень близкими точками кипения. Приведены результаты анализа смесей изомерных  $C_6$ -парафинов и олефинов путем хроматографии на колонках целита 545, пропитанного ди-*n*-децил- или дитетрагидрофурилфталатом (I), в токе  $N_2$ . Выходящие фракции регистрировали автоматически по изменению теплопроводности. Определяли величины (с поправкой на давление) удерживаемых объемов  $V^0$  при  $t$ -рах 5—25° и различных скоростях потока и отношения  $V_{ол-ф} : V_{пент}$  для *n*-пентана, добавляемого к смеси в качестве внутреннего стандарта. Показано, что  $lg V^0$  является линейной функцией  $t$ -ры кипения. Точки для олефинов и для парафинов ложатся на параллельные прямые; различие обоих классов углеводородов сильнее выражено при опытах на колонках с I. В. А.

**71912. Разделение металлов ионообменным хроматографическим методом.** Головатый Р. Н., Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, 34, вып. 4, 118—124

Приведены еще не описанные в литературе способы разделения металлов на поверхности катионитов и из р-ров. Доказана возможность индивидуального и группового разделения Zn, Cu, Co, Ni и Cd от Fe, Al, Mo и V ионообменным хроматографич. методом с применением избытка  $NaPO_3$  как комплексообразователя и  $NH_4OH$ . Отмечена избирательная адсорбция комплексных ионов в присутствии простых, что позволяет пользоваться небольшими кол-вами адсорбента. Для извлечения Co, Ni, Zn, Cd, Cu и Ag из сточных вод промышленных предприятий для их определения или для борьбы с потерями, их следует переводить в комплексные катионы. Установлено, что поглощенные катионами из нейтр. или кислой среды простые катионы легко вымываются р-рами солей любой конц-ии, тогда как для аммиачно-комплексных катионов требуется определенная конц-ия соли в регенерирующем р-ре. Изучена степень стойкости комплексных аммиакатов по отношению к р-рам NaCl. При обработке  $NH_4OH$  поверхности металл-катионит  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Al^{3+}$  теряют способность к катионному обмену, что позволяет отделить от них все катионы трех первых аналитич. групп. Д. К.

**71913. Неорганическая хроматография на бумаге.** Ледерер (Anorganische Papierchromatographie. Lederer Michael), Mikrochim. acta, 1956, № 1—3, 43—53 (нем.; рез. англ., франц.)

Для хроматографирования смеси 100 мг  $Na_2SeO_3$  (I) и 100 мг  $Na_2TeO_3$  (II), растворенных в 3 н. HCl, 1,5 н.  $HNO_3$  или 0,85 н. HBr, в качестве подвижных р-рителей использован буанол (III), насыщ. соответствующими к-тами различных конц-ий. Разделение I и II выполняют методом восходящей хроматографии на бумаге ватман № 1. В смесях III с  $HNO_3$  значения  $R_f$  Se и Te возрастают примерно одинаково с увеличением конц-ии к-ты, что автор связывает с повышением содержания воды в подвижном р-рителе. По тому же колич. закону возрастает  $R_f$  Se с увеличением конц-ии к-т в таких подвижных р-рителях, как III, насыщ. 1—3 н. HCl или 10—20%-ной HBr. По-видимому, Se находится во всех этих р-рителях в виде одного и того же соединения —  $H_2SeO_3$ .  $R_f$  теллура гораздо быстрее возрастает с конц-ией HCl или HBr, что автор объясняет



переходом катионной формы  $\text{Te}(4+)$  в ковалентные соединения, напр.  $\text{TeCl}_4$  или  $\text{TeBr}_4$  при сравнительно высоких конц-ях к-т. Наиболее эффективное разделение  $\text{Te}$  и  $\text{Se}$  методами ионного обмена, экстракции или электрофореза на бумаге достигается при малых конц-ях  $\text{HCl}$  или  $\text{HBr}$  (напр., 5%  $\text{HBr}$ ). Для отделения  $\text{Rb}$  от  $\text{Cs}$  использован ранее описанный метод (РЖХим, 1955, 18963), основанный на применении насыщ. 2 н.  $\text{HCl}$  фенола в качестве подвижного р-рителя. Из ~45 исследованных катионов получению чистого  $\text{Cs}$  мешают только  $\text{Ti}$  и  $\text{Ag}$ , которые легко отделяются другими методами. Указанный метод с успехом применен для получения свободного от носителя  $\text{Cs}^{131}$  и отделения его от  $\text{Ba}^{131}$ ,  $\text{Rb}^{82}$  и  $\text{Sr}^{84}$ . В этом случае производят дополнительную очистку  $\text{Cs}$  от  $\text{P}$ , используя в качестве подвижного р-рителя  $\text{III} + 1$  н.  $\text{HCl}$ . Н. П.

**71914. Определение предельной концентрации катионов хроматографическим методом.** Кулакова В. А., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, вып. 4, 62—64

Опыты по определению предельной конц-ии катионов хроматографич. методом показали, что катионы можно обнаружить при конц-ии  $\geq 10$  γ. 5 капель 2 н. р-ра соли определенного катиона пропускали через колонку адсорбента; вносили 3 капли р-ра проявителя и наблюдали за появлением окрашенной зоны. Присутствие больших конц-ий других катионов не мешает. Установлен открываемый минимум для катионов  $\text{III}$ ,  $\text{IV}$  и  $\text{V}$  аналитич. групп, зависящий от характера проявителя. Описанный хроматографич. метод применим для обнаружения следов катионов в неорганич. материалах, а также следов тяжелых металлов в различных продуктах и вспомогательных материалах. М. П.

**71915. Изучение адсорбционных свойств адсорбента анионита М и использование его при качественном анализе.** Пешкова В. М., Быкова В. Я., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, вып. 4, 59—62

Опыты проводили с адсорбентом (А), приготовленным путем дробления смолы анионит М отсеиванием через сито для фракции зерна 0,25—0,1 мм. А заполняли до половины стеклянные трубки высотой 10 см, диам. 0,5 см, закрытые внизу ватой. А 24 часа насыщали 5%-ной щелочью и затем промывали водой до нейтр. р-ции. Подготовленный таким образом А пропускает  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , но поглощает  $\text{S}^{2-}$ . Анионит М применим для отделения  $\text{S}^{2-}$  от смеси катионов  $\text{I}$  и  $\text{II}$  групп после обработки сульфидным способом в ходе классич. качеств. анализа. М. П.

**71916. Быстрое разделение катионов с использованием метода восходящей хроматографии на бумаге.** Уоррен, Финк (Fast separations of cations using ascending paper chromatography. Warren George W., Fink Richard W.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 3, 176—179 (англ.)

Достигнуто разделение микрограммовых кол-в радиоактивных  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Bi}$  и  $\text{Pb}$  и нерадиоактивных  $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{Pd}$  за 2—20 мин. методом восходящей хроматографии на толстой бумаге с использованием ацетона, содержащего различные комплексобразующие агенты в качестве проявителей. В. С.

**71917. О применении амберлита IRC-50 для очистки неводных растворителей.** Леви, Чаттен, Пернаровский (A note on the use of amberlite IRC-50 for the purification of nonaqueous solvents. Levi Leo, Chatten Leslie G., Pernarowski M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 1, 61 (англ.)

Ацетонитрил обычно содержит значительное кол-во примесей, и при контрольных опытах на нейтр-цию 50 мл ацетонитрила расходуется  $\leq 0.50$  мл 0,05 н. р-ра  $\text{HClO}_4$  в диоксане (I). Расход к-ты снижается до 0,01—0,02 мл после взбалтывания 1 л р-рителя с 75—100 г смолы амберлит IRC-50 в течение 24 час. и фильтрования через ват-

ман № 42. Показатель преломления не меняется. Аналогичным способом очищают 1. 0,05 н. р-р  $\text{HClO}_4$  в неочищ. I через несколько дней приобретает желтовато-коричневую окраску, р-р в очист. I окраски не изменяет. М. П.

**71918. К качественной хроматографии на бумаге в пробирках.** Горбах, Деммель, Гресбёль (Beitrag zur qualitativen «Test Tube» — Papierchromatographie. Gorbach G., Demmel H., Gräsböhl S.), Mikrochim. acta, 1955, № 5-6, 1037—1047 (нем.; рез. англ., франц.)

Хроматография аминокислот (I) в пробирках (16 × 180 мм) на узких полосках бумаги (Шлейхер и Шюль № 2043b или №2043a, 7 × 170 мм), помимо большой экономии бумаги, р-рителя и времени, обладает еще и большей (почти в 3 раза) чувствительностью, чем обычная хроматография. Открываемый минимум каждой I составляет 0,3γ (при двумерной хроматографии на листах размером 180 × 180 мм 1γ). Для нанесения на бумагу применяют р-р I в конц.  $\text{HCOOH}$ . Проявителями служат смеси: бесцветный, насыщ. волей фенол,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (80:20),  $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (4:4:1),  $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{OH}\cdot\text{метилэтилкетон}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (3:2:1). Последние два р-рителя пригодны также и для двумерной хроматографии. Продолжительность хроматографирования составляет 4—6 час. при 20° и ~3 часа при 45°. Для обнаружения пятен I на хроматограммах наиболее подходит 0,1%-ный р-р нингидрина в пиридине. Приведены таблицы окрасок пятен и величины  $R_f$  в вышеперечисленных р-рителях при т-рах 20 и 45° для 19 различных I. А. Г.

**71919. Некоторые применения колориметрии.** Бейкер (Some applications of colorimetry. Baker B. M.), Chem. in Canada, 1956, 8, № 4, 64—66 (англ.)

Обсуждены общие принципы применения спектрофотометра и триколориметра. Рассмотрена хроматич. система Адамса и хроматич. диаграмма и ее применения при определении цветов. Любой цвет определяется 3 координатами Адамса. Кратко рассмотрено применение колориметрии к процессам контроля производства и крашения. В. П.

**71920. Об отклонениях от закона Ламберта — Бера при измерении поглощения.** Ротман (Über Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz bei der Absorptionsmessung. Rottmann Erik a), Acta histochem., 1954, 1, № 3, 97—110 (нем.; рез. русс., англ., франц.)

Измерено светопоглощение пятью широко используемыми в гистопатологии красителями: акридиновым оранжевым, тиазоловым желтым, берберинсульфатом, эозином и роданином с применением соответствующих общепотребительных фильтров. В соответствии с законом Ламберта — Бера светопоглощение должно быть пропорционально конц-ии или толщине слоя в-ва. Эта зависимость должна сохраняться и для комбинации светофильтра с поглощающим в-вом. Для указанных в-в и фильтров это правило не выдерживалось: экстинкция, измеренная с фильтром, была меньше, что говорит об отклонении от закона Ламберта — Бера и объясняется, в частности, тем, что светопоглощение стеклянных пластин различной толщины не пропорционально их толщине. И. С.

**71921. О цветовом насыщении окраски при колориметрировании.** Щербов Д. П., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 1, 125—126

В связи с крит. замечаниями А. К. Бабко (РЖХим, 1956, 61809) по поводу некоторых выводов автора (Завод. лаборатория, 1950, 16, № 9, 1036) указано, что цветовое насыщение окраски р-ра связано исключительно с условиями измерения светопоглощения и сдвиг кривой за пределы полосы спектрального пропускания светофильтра происходит лишь за счет пропорционального увеличения всех ординат кривой поглощения р-ра. Цветовое насыщение окраски р-ра обусловлено увеличением кол-ва окрашенных частиц на пути светового луча. Граница области конц-ий, свободных от цветового насыщения окраски, при

прочих равных условиях тем ниже, чем шире полоса пропускания светофильтра. Возникновение цветового насыщения окраски зависит от формы кривой поглощения  $r$ -ра и участка кривой, используемого для фотоколориметрирования со светофильтром.

**71922. Общие вопросы спектрофотометрического анализа. Некоторые применения в черной металлургии. Сорри (Généralités sur l'analyse spectrocolorimétrique. Quelques applications en sidérurgie. Sory E.), Chim. analyt., 1956, 38, № 4, 125—129 (франц.)**

После обсуждения физ. и хим. факторов, важных для спектрофотометрич. анализа, приводятся примеры применения метода для определения Ni, Mn и Mo. До 4% Ni в сталях можно определить с относительной погрешностью <2% фотоколориметрированием комплекса Ni(4+) с диметилглиоксимом. По ряду причин обычно применяемый метод окисления Ni(2+) бромом в аммиачно-цитратной среде не рекомендуется. Благодаря малому светопоглощению тартратного комплекса Fe<sup>3+</sup> в качестве среды рекомендуется тартрат натрия. Окисление Ni производится иодом. Анализируемый образец стали обрабатывают H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и HClO<sub>4</sub>, нагревают до появления дыма HClO<sub>4</sub>, разбавляют  $r$ -р до 250 мл и отбирают аликвотную пробу 20—5 мл, в зависимости от содержания Ni в стали. К пробе добавляют 15—0 мл  $r$ -ра перхлората железа, чтобы содержание Fe в анализируемом  $r$ -ре и в  $r$ -ре сравнения было одинаковым. Затем приливают 5 мл винной к-ты с конц-ей 250 г/л, 2 мл 0,1 н. J<sub>2</sub>, 20 мл 0,2%-ного  $r$ -ра диметилглиоксима Na и 15 мл  $r$ -ра NaOH. Через 5 мин. добавляют недостающий до 200 мл объем воды и через 15 мин. фотометрируют при 5100 Å. Метод пригоден для определения Ni в образцах сталей 18-8, которые предварительно обрабатывают HCl. Для определения Mn в качестве окислителя рекомендуется KJO<sub>3</sub>; максимальная интенсивность окраски достигается через 3 часа. При определении Mo в виде [MoO(SCN)]<sub>3</sub><sup>12-</sup> в качестве стабилизаторов окраски необходимо добавлять HClO<sub>4</sub> и Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. В заключение кратко рассматриваются методы определения Cr с применением дифенилкарбазида и Cu в виде дитилдитиокарбамата.

**71923. Спектральное определение следов элементов без химического обогащения и анализ очень малых количеств материалов. Аддинг (Bestimmung von Spurenelementen (ohne chemische Vorbehandlung) und Analyse kleinster Materialmengen mittels spektroskopischer Methoden. Addink N. W. H.), Mikrochim. acta, 1956, № 1—3, 299—303 (нем.; рез. англ., франц.)**

Приведены нижние границы обнаружения элементов (в  $\gamma$ ) в УФ-области в дуге постоянного тока (1-я цифра — при освещении щели центральной частью дуги, 2-я — прикатодным слоем и 3-я — данные хим. анализа): Ag 0,06; 0,01; 0,4; Al 0,6; 0,1; 0,5; As 15; 0,6; 0,25; B 0,3; ~0,07; 0,01; Be ~0,3; 0,02; 0,03; Bi ~0,35; 0,06; —; Cd 5; 0,3; —; Co —; 0,04; 0,35; Cr —; 0,1; 0,15; Cu 0,03; 0,01; 0,4; Fe 0,5; 0,05; 0,5; Ga 0,25; 0,07; —; Ge —; 0,1; —; Hg —; ~0,3; —; In ~1,5; ~0,2; —; K ~125; ~10; —; La 4; ~0,4; —; Li 10; ~0,4; —; Mg 0,03; 0,005; 1; Mn 0,08; 0,02; ~0,01; Mo 3; 0,3; 3,0; Na 20; ~3; —; Nb ~5; 2; —; Ni 0,1; 0,03; 0,4; P 10; 0,2; 0,3; Pb 2; 0,15; 0,3; Pt —; ~0,1; —; Sb 2; 0,2; —; Si 0,3; 0,08; 0,12; Sn 0,5; 0,1; —; Ti 0,8; ~0,25; 0,3; V 0,7; ~0,1; 20; Zn 6; 0,6; 0,2; Zr ~2; —; 1,5. Дана эмпирическая  $\phi$ -ла:  $\lg(K/Q) = 0,24 E - 0,64$ , где  $K$  — граница чувствительности при использовании света от центральной части дуги,  $Q$  — то же для прикатодного слоя,  $E$  — потенциал ионизации.  $\phi$ -ла применима при  $E \geq 7$  эв. Приведена теоретич.  $\phi$ -ла:  $\lg K/Q = 0,51 \cdot 10^4 [(1/T_1) - (1/T_2)] E$ . Согласно этой  $\phi$ -ле при  $t$ -ре столба дуги 4500° К средняя  $t$ -ра верхнего слоя электрода равна 5700° К. При горении дуги в Ag чувствительность возрастает для элементов с  $E \geq 9$  эв в 10 раз.

Г. К.

**71924. Сравнение трех методов калибровки фотопластинок при спектральном анализе низколегированных сталей. Ширли, Олدفилд, Китчен (A comparison of three methods of plate calibration and evaluation for routine spectrographic analysis of low-alloy steels. Shirley H. T., Oldfield A., Kitchen H.), Spectrochim. acta, 1956, 7, № 6, 373—386 (англ.)**

Сравнивают метод, основанный на непосредственной зависимости данных фотометрирования от логарифма относительной интенсивности ( $I$ ), со спрямлением характеристик. кривой по методу Зейделя ( $II$ ) и табличным методом расчета Андерсона ( $III$ ) (РЖХим, 1956, 51084). Во всех случаях калибровка пластинок основывалась на временной шкале изменения 8 искровых линий Fe с определенными соотношениями интенсивностей  $I_r$ . Величины фотометрирования —  $R$  снимали по линейной шкале отклонения гальванометра. При методе I характеристич. кривая в координатах  $R - \lg I_r$  имеет S-образный вид. Для упрощения расчетов составлены общие для всей серии используемых пластинок (Илфорд) таблицы  $R - \lg I_r$ . Для индивидуальной калибровки пластинок вводят дополнительную поправку к этой таблице. При использовании метода II вычисляют по таблицам Митчелла величину  $P = (D + W)/2$ , где  $D = \lg(1/R)$  и  $W = \lg(1/R - 1)$ . Графики  $P - \lg I_r$  имеют прямолинейный вид с наклоном 0,97—1,06 для различных пластинок. Метод III основан на пропорциональной зависимости между величинами фракционной пропускательности —  $f(\tau)$  и логарифмом экспозиции  $\lg E$ , исходя из соотношения:  $\gamma = S \Delta [-f(\tau)]/\Delta \lg E$ , где  $S$  — постоянная и  $\gamma$  — коэфф. контрастности. Вычисляя  $\gamma$  и  $S$  по известным интенсивностям для 2 каких-либо линий, получают пропорциональное соотношение между  $-f(\tau)$  и  $\lg E$ . Величины  $-f(\tau)$  находят из данных фотометрирования по таблицам Андерсона. Сравнение методов проведено на 2 образцах сталей по величине квадратичной ошибки. Методы II и III при индивидуальной калибровке пластинок уменьшают ошибку по сравнению с серийной калибровкой по методу I на 20%.

**71925. Влияние валового состава на поступление отдельных элементов пробы в пламя дуги. Боровик-Романова Т. Ф., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 2, 129—134 (рез. англ.)**

Исследовано изменение порядка поступления отдельных элементов и влияние добавок при испарении из углубления угольного электрода в дуге постоянного тока для различных проб алюмосиликатов — гранита, слюды, базальта и глины, главными частями которых являются SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O. При помощи микрофотометра МФ-2 измеряли почернение линий Al, Si, Mg, Na. Установлено, что в случае гранита и слюды поступление элементов пробы в пламя дуги одинаково. В случае базальта испарение Na и Si различно, линии Na интенсивны в первую минуту и ослабевают к концу четвертой минуты, поступление Si равномерно. В случае глины поступление элементов пробы очень различно. Интенсивность линий Al, Si, Mg максимальна на второй минуте, почти одинакова до четвертой минуты и затем быстро уменьшается; интенсивность линий Na имеет наибольшее значение в первую минуту, затем постепенно уменьшается, и Na испаряется к концу четвертой минуты. Характер испарения зависит от введения добавок; исследовано добавление NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, угольного порошка при соотношении 1 : 1, а также влияние одновременного добавления угольного порошка и NaCl, угольного порошка и NiO. Установлено, что при добавлении NaCl испарение Si, Al, Mg задерживается и поступление интенсифицируется на четвертой минуте, при испарении почти всего Na. Поступление Si становится более интенсивным только на третьей минуте, максимальным на пятой минуте (так же, как для Al и Mg) и затем резко падает. Влияние Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в том же отношении (1 : 1) не-

сколько меньше, чем NaCl. При добавлении к пробе гранита угольного порошка или угольного порошка в сочетании с NaCl или NiO, испарение всех основных элементов более равномерно. Интенсивность линий Al, Si, Mg и Na, будучи значительной в первую минуту, остается почти постоянной до пятой минуты (кроме Na). Интенсивность одной и той же линии элемента пробы неодинакова вдоль пламени дуги и изменяется в течение экспозиции; рекомендуется при колич. анализах освещать щель всегда строго определенным участком пламени дуги. Т-ра последней зависит от валового состава пробы, она наиболее устойчива при добавлении к пробе угольного порошка.

Б. Ш.

**71926. Спектральный анализ железных сплавов с непосредственной регистрацией спектров на квантометре.** Аргайл (Direct-reading spectrography with special reference to the analysis of ferrous metals with the quantummeter. Argyle A.). J. W. Scotland Iron and Steel Inst., 1954—1955, 62, 27—53 (англ.)

Обзорная статья. Квантометр типа Production Control Quantumeter (P. C. Q.) выпуска 1949 г. включает источник возбуждения, спектрограф с решеткой 1,5 м и регистрирующее устройство. На подвижных рамках находится 35 фотоэлементов. Против фотоэлементов монтируются подвижные щели. Температурный контроль осуществляется водяной циркуляционной системой. Регистрирующая часть включает усилитель, самописец, реле времени и пусковой механизм. Модель PCQ 1954 г. с 2-м решеткой позволяет одновременно измерять 68 спектральных линий. Квантометр Industrial Research Quantumeter (I. R. W.) выпуска 1951 г. имеет комплект фотоэлементов из 26 фиксированных и 9 подвижных ячеек. Контроль т-ры с точностью до 0,15°. Квантометр Baird Direct Reader отличается от предыдущих типов принципом измерения и регистрации интегральной интенсивности спектральных линий. По окончании накопления заряда на конденсаторах фотоэлементов начинается разряжаться конденсатор линии основного элемента сплава. Когда его заряд достигает величины заряда конденсатора определяемого элемента, выключаются электрич. часы, соединенные через усилитель с конденсатором определяемого элемента. Время, в течение которого действовали часы, связано с конц-ией определяемого элемента. Такая система регистрации занимает меньше времени, так как все часы действуют одновременно. Воспроизводимость анализов в лучших условиях составляет 0,5%. Французский спектрограф типа Spectro — Lecteur выпуска 1950 г. имеет фотоаппарат. и фотоэлектрич. регистрацию. Он снабжен 2 фотоэлементами и имеет малую дисперсию. Практика использования PCQ для анализа чугуна с возбуждением спектров в искре показала зависимость результатов анализа от степени однородности образцов из за малого времени экспозиции (15 сек.). Другой источник ошибок заключается в наличии усадочных раковин внутри образца. Затруднения преодолены отливкой образцов в графитовые формы, которые вращались при отливке со скоростью 3000 об/мин. Обнаружена зависимость результатов анализа от т-ры образца. Найдено рациональное использовать для анализа большие образцы длиной 60 мм и диам. 40 мм. Полное время анализа одного образца на 5 элементов составляет 95 сек. (установка образца и контроль электрода — 10 сек., обсыкивание — 15 сек., экспозиция — 20 сек., регистрация показаний — по 10 сек. на элемент). Контрольная эталонировка делается ежедневно по 2 крайним эталонам. Анализ каждого образца делается 3 раза. Воспроизводимость анализа  $\pm 3\%$ . Ошибка собственно квантометра  $\pm 0,2\%$ .

Б. Л.

**71927. Определение толщины пленок с помощью эмиссионной рентгенофлуорескопии.** Лехбахский, Земани (Film thickness by X-ray emission spectrography. Liebhafsky H. A., Zeman P. D.). Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 455—459 (англ.) Экспериментально и теоретически, на основании опытов

с окисными пленками на Cr и Mo и пленками Sn на стали, исследован вопрос о возможности определения толщины тонких слоев по интенсивности характеристич. излучения, возникающего в них под действием падающего на них полихроматич. рентгеновского луча. Показано, что наличие поглощения (как полихроматич., так и характеристич.) лучей, значительно усложняет простые соотношения между интенсивностями и толщиной слоя  $d$ . Показано, что характеристич. излучение, возникшее на глубине, превышающей некоторое крит. значение  $d^2$ , не может быть обнаружено приборами. Обсуждена возможность учета влияния поглощения путем комбинирования различных эксперим. приемов.

В. А.

**71928. Полярографические потенциалы полуоволн ионов металлов на фоне различных электролитов.** Гренье, Мейтс (Polarographic half-wave potentials of metal ions in various supporting electrolytes. I. Grenier John W., Meites Louis). Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 5, 482—494 (англ.; рез. нем., франц.)

Экспериментально определены значения потенциалов полуоволн восстановления на Hg-капельном электроде; указаны особенности волн, вероятные электродные р-ции и другие полярографич. характеристики для 28 ионов: Ag(1+), As(3+), As(5+), Bi(3+), Cd(2+), Ge(4+), Co(2+), Cr(3+), Cr(6+), Cu(2+), Fe(2+), Fe(3+), In(3+), Mn(2+), Mo(6+), Ni(2+), Pb(2+), Sb(3+), Sb(5+), Sn(2+), Sn(4+), Te(4+), Ti(1+), U(6+), V(4+), V(5+), W(6+), Zn(2+) при конц-ии 0,001 моль/л (для Ti — 0,002 моль/л) в девяти различных электролитах, полученных на основе гидразина, гидразиндигидрохлорида, пиридина, пиридинхлорида, NaOH, KSCN, NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>4</sub>Cl и Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в разных сочетаниях и при различных конц-иях.

А. Ш.

**71929. Определение примесей в сплавах и амальгамах методом амальгамной полярографии.** Стромберг А. Г., Пышкина А. А., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, 7(10), 136—141

Амальгамный капельный электрод погружают в р-р индифферентного электролита и снимают анодную полярографич. волну. Преимущества метода сказываются при определении электроотрицательной примеси в более электроположительном основном металле. Метод пригоден для анализа амальгам и сплавов, растворяющихся в ртути; его удобно применять в сочетании с электроанализом. После разделения металлов электролизом на Hg-катоде, один металл может определяться в водн. р-ре, а другой в амальгаме. Амальгамы готовятся в спец. сосудах в токе H<sub>2</sub>, во избежание окисления. Метод проверен на определении примесей Zn к Cd, Cd к Pb, Pb к Bi. Сотые доли процента примеси определяются с относительной точностью 3—5% за 20—30 мин.

А. Ш.

**71930. Метод стандартных добавок в полярографическом анализе.** Мейтс («Standard addition» method of polarographic analysis. Meites Louis). Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 139—140 (англ.)

Относительная ошибка определения конц-ии анализируемого р-ра ( $C_X$ ) методом стандартных добавок равна  $dC_X/C_X = d i_1/i_1 + [d i_1/(i_2 - i_1)] - [d i_2/(i_2 - i_1)]$  (1). В ур-нии (1)  $i_1$  — диффузионный ток в исходном р-ре,  $i_2$  — величина диффузионного тока при полярографировании анализируемого р-ра после введения определенной дсбавки определяемого в-ва. Первый член ур-ния (1) выражает относительную ошибку определения  $i_1$ . Для заданной относительной ошибки измерения  $i_1$  и  $i_2$  второй и третий члены ур-ния (1) имеют гораздо меньшее значение при  $i_2 \gg i_1$ , а не при  $i_2 = 2i_1$ . Следовательно, небольшая точность определения  $C_X$  достигается при  $i_1 \ll i_2$ . Таким образом, распространено мнение о том, что для достижения наибольшей точности в методе добавок нужно вводить кол-во стан-



дартного р-ра, удваивающее высоту волны определяемого в-ва, является неправильным.

**Н. П. 71931. Результаты применения полярографического анализа.** Молдован, Гоан (Rezultatele aplicării metodei de analiză polarografică. Moldovan Chiră, Goian Elisabeta), Metalurgia și constr. maș., 1956, 8, № 2, 58—63 (рум.).

Массовые определения Cu, Pb и Cd производят в заводской лаборатории полярографич. методом с применением полярографа Гейровского V 301 с зеркальным гальванометром, осветителем и регулятором чувствительности. Применяют катодную поляризацию, поляризационные кривые испытуемого и стандартного р-ров получают при одинаковой чувствительности гальванометра; в противном случае производят перерасчет высоты волн. В зависимости от содержания металла в р-ре чувствительность меняется от  $1/3$  до  $1/200$ . За 8 час. можно с удовлетворительной точностью определить до 100 элементов. Анализ готового продукта (металлич. Zn) на содержание примесей Cu, Pb и Cd осуществляют в кислой среде, пользуясь методом добавок. Определение Cu и Sb в сырье, промежуточных продуктах и электролитных ваннах выполняют в аммиачной среде с прибавлением  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Установлено, что для расчета содержания Cu правильно пользоваться высотой второй волны восстановления. Для расчета применяют калибровочные кривые.

**Б. М. 71932. О некоторых возможностях применения полярографического метода к анализам шлаков.** Килленс (Sur quelques possibilités d'application de la méthode polarographique aux analyses des laitiers. Killens Ch.), Silicates industr., 1955, 20, №12, 477—478 (франц.).

Обсуждены условия полярографич. метода анализа, который состоит в электролизе р-ра, содержащего восстановители и окислители на капельном Hg-электроде при увеличивающемся напряжении и в регистрации хода процесса как функции применяемого напряжения. Сделан вывод, что некоторые элементы шлаков могут быть определены этим путем. Дана схема прибора и соответствующая кривая. Метод очень чувствителен. На одной полярограмме можно одновременно определить несколько элементов. Метод особенно рекомендуется при обычно сложном и длительном анализе силикатов и применим для определения в шлаках Fe, Ti, Cd, Zn, а также Na и K. Не поддавались определению Si и Mg. Наилучшие конц-ии для точного анализа лежат между  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  н.

**Д. К. 71933. Защищенный ртутный капельный электрод для полярографического анализа протекающих растворов.** Определение иона цианида. Джуря (Shielded dropping mercury electrode for polarographic analysis of flowing solutions determination of cyanide ion. Jura Walter H.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 7, 1121—1123 (англ.).

Описана ячейка для полярографич. определения электроактивных в-в в протекающих р-рах. В качестве примера приведено определение иона цианида в протекающем р-ре, насыщенном воздухом.

**А. Б. 71934. Кулометрическое титрование с применением постоянного тока.** Деваи, Мюльрад (Konduktometriás titrálás egyenáram használatával. Dévay József, Műhlrad Eva), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 5, 153—155 (венг.; рез. нем.).

Разработан кулометрич. метод титрования, основанный на измерении падения напряжения между двумя погруженными в р-р электродами при постоянном токе, сила которого не изменяется. Предложенную схему и точность метода исследовали путем титрования сильной к-ты сильным основанием и путем титрования с осажде-нием.

**М. П. 71935. Окисление платинового электрода при потенциометрических окислительно-восстановительных титрованиях.** Росс, Шейн (Oxidation of platinum electrodes in potentiometric redox titrations. Ross James

W., Shain Irving), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 548—551 (англ.).

Потенциал (Е) платинового электрода (ПЭ), предварительно освобожденного от окисного слоя действием  $0.1 \text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_2$ , при выдерживании в р-ре  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$  в 1 н.  $\text{HClO}_4$  постепенно увеличивается во времени, если окислительно-восстановительный Е в р-ре  $\geq 0.74$  в. В р-рах, обладающих наиболее сильным окислительным действием, смещение Е еще наблюдается через 15 мин. после погружения ПЭ. После того, как ПЭ полностью покрывается окисной пленкой, его Е отвечает равновесному Е р-ра. Чем сильнее окислитель и чем больше его конц-ия, тем быстрее покрывается ПЭ окисной пленкой. Так, в 0.01 и 0.1 М р-рах церата постоянное значение Е ПЭ устанавливается соответственно через ~3 и 1 мин. после погружения. Е предва-рительно окисленного ПЭ, а затем погруженного в р-р восстановителя ( $10^{-2}$ — $10^{-2}$  М р-р  $\text{Fe}^{2+}$  в 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) принимает постоянное значение быстрее, чем в р-рах окислителей. Следовательно, скорость удаления окисного слоя превосходит скорость его образования. Изменения окислительно-восстановительного состояния поверхности ПЭ влияют на форму кривых титрования и обуславливают их значительный гистерезис. В результате отмечаются расхождения в расходе реактива при прямом и обратном окислительно-восстановительном титровании до наступления точки перегиба кривой титрования. При взаимодействии 0.01 н. р-ров  $\text{Fe}^{2+}$  с 0.01 н. Се (4+) или 0.01 н.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  эти расхождения достигают 0.20 мл. При титровании 0.1 н. р-ров расхождения составляют 0.1 мл.

**Н. П. 71936. Добавление к теории титрования по методу останова.** Брауберн (Extension of the theory of the dead stop titration. Bradbury J. H.), Trans. Faraday Soc. 1954, 50, № 9, 959—965 (англ.).

**71937. Кулометрические титрования электролитически выделенной этилендиаминтетрауксусной кислотой.** Титрование кальция, меди, цинка и свинца. Рейлли, Портерфилд (Coulometric titrations with electrically released ethylenediaminetetraacetic acid titrations of calcium, copper, zinc and lead. Reiley Charles N., Porterfield William W.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 443—447 (англ.).

Метод основан на титровании Ca, Cu, Zn, Pb этилендиаминтетрауксусной к-той ( $\text{H}_4\text{Y}$ ), выделяющейся при восстановлении этилендиаминтетраацетата ртути на массивном Hg-катоде. Условия кулометрич. титрования при постоянном токе определяют с помощью диаграммы потенциал — рН и на основании полярографич. изучения кинетич. эффектов при титровании. Электродная р-ция может проходить с большой скоростью, а р-ция в р-ре может быть и медленной. Р-ция  $\text{NH}_3\text{HgY}^{2-} + (n+1)\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_n\text{Y}^{n-4} + \text{Hg}$  является основным электродным процессом при кулометрич. титровании. Поскольку скорость этой р-ции определяется диффузией ионов  $\text{NH}_3\text{HgY}^{2-}$  к поверхности электрода (Э), в ячейке для титрования использован Э с большой поверхностью и предусмотрено интенсивное перемешивание. В качестве индикаторного Э берут ртутный с капельным окончанием, в качестве Э сравнения — каломельный. В ячейку загружают 20 мл ~0.1 М р-ра этилендиаминтетраацетата Hg, содержащего небольшой избыток  $\text{Hg}^{2+}$  и 55 мл ~0.1 М р-ра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

рН смеси добавлением конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  доводят до 8.5 и, заполнив пространство с Pt-анодом насыщ. р-ром  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , тщательно освобождают катод от растворенного  $\text{O}_2$  продуванием  $\text{N}_2$ , а затем предварительно оттитровывают избыток  $\text{Hg}^{2+}$ . По окончании этого титрования в ячейку вводят анализируемый р-р, снова регулируют рН добавлением конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , доводя потенциал Э до  $+0.100$  в по отношению к насыщ. к. э., пропускают 5 мин. ток  $\text{N}_2$  и приступают к титрованию. В обоих случаях в начале ти-

трования используют интервалы 100 сек., перед его концом — 10 сек. Средняя ошибка определения Cu, Zn, Pb и Ca, как правило, <1%. Н. П.

**71938. Химические основы методов исследования почв.** Рид (Chemical basis for soil testing. Reed J. Fielding), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 2, 116—121 (англ.)

Обзор современных методов анализа почв. Библ. 17 назв. Т. Л.

**71939. Отталкивание воды силиконами на кончиках микробюреток.** Пью (Water repellency of silicone on microburet tips. Pugh Mary H.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part I, 557 (англ.)

При применении для объемного анализа микробюретки Коха погрешность составляет 0,001 мл. При нанесении на кончик бюретки силиконового покрытия получают капли объемом 0,0001 мл, что имеет значение при калибровании колб для микроанализа, капиллярных бюреток и пипеток при колич. ультрамикрoанализе. М. П.

**71940 К. Основы качественного химического анализа I. Ионные равновесия.** Комарь Н. П. Харьков, Харьковск. ун-т, 1955, 448 стр., илл., 10 р. 50 к.

**71941 К. Объемный анализ.** Петрашень В. И. (შეფუთვით ანალიზი. პეტრაშენი ვ. ი.) თბილისი, საგანმანათლებლო კაბინეტის გამომცემლობა, სპ. სსრ განათლების სამინისტრო, 1955, 303 გვ., 6 მბ. 70 კპ. Тбилиси, Науч. метод. кабинет М-ва просвещ. ГрузССР, 1955, 303 стр., илл., 6 р. 70 к. (груз.)

**71942 Д. Применение метода амперометрического титрования в техническом анализе металлов.** Беляков Н. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1956

**71943 Д. Изучение ионов трехвалентного марганца и одновалентной ртути как промежуточных ионов при кулометрических титрованиях.** Хорн (A study of manganic and mercurous ions as intermediates in coulometric titrations. Horn Hans. Doct. diss. Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2006 (англ.)

См. также: Полярграфия 71309, 71310. Измерение pH 71282—71285. Др. вопр. 71126, 71411, 71412, 73516, 20715Бх, 20746Бх, 20772Бх, 20777Бх, 20779Бх.

## АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**71944. Новая микрохимическая реакция на ион натрия.** Способная А. Н., Сб. работ. студ. науч. о-ва. Ленингр. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1956, вып. 1, 74—77

При взаимодействии  $K_2H_2P_2O_6$  с  $Na^+$  образуются игольчатые кристаллы, наблюдаемые в микроскоп (с увеличением в 120 раз). Испытуемый р-р предварительно обрабатывают 1 н. р-ром  $K_2CO_3$  для удаления ионов тяжелых и щел.-зем. металлов.  $K_2H_2P_2O_6$  получают: 1) обработкой красного Р на холоду 2 н. р-ром КОН или 35%-ным р-ром  $NH_4OH$  и 14%-ным р-ром  $H_2O_2$ ; 2) р-цией между  $BaH_2P_2O_6$  и  $K_2SO_4$ . Чувствительность р-ции 0,04·10<sup>-6</sup> г; предельное разбавление 1:25 000. Ф. Л.

**71945. Определение калия осаждением и титрованием тетрафенилборката; использование простого фильтровального прибора.** Беркхаут, Йонген (Determination of potassium by precipitation and titration of its tetraphenylboron salt: use of a simple filtration assembly. Berkhout H. W., Jongen G. H.), Chemist-Analyst, 1956, 45, № 1, 6—7 (англ.)

Для определения К разбавляют аликвотную часть р-ра, содержащего 0,5—5 мг  $K_2O$ , до 10 мл, добавляют 2 мл 4%-ной этилендиаминтетрауксусной к-ты, 1 мл 25%-ного р-ра  $CH_3O$ , 1 каплю р-ра фенолфталеина и, после подщелачивания, избыток в несколько капель

10%-ной NaOH. Смесь нагревают до ~70°, осаждают К 2 мл р-ра, содержащего 3 г  $Na[B(C_6H_5)_4]$  в 100 мл 0,01 н. NaOH, и охлаждают в водопроводной воде. Осадок фильтруют через фильтровальный прибор, состоящий из стеклянной трубки с 0,5-см слоем гифло-суперцеля. Перед фильтрованием в трубку вливают несколько мл воды, перемешивают стеклянной палочкой и отсасывают воду. Описанный фильтр применим для ~10 определений. Осадок  $K[B(C_6H_5)_4]$  промывают дважды несколькими мл р-ра для промывки (смесь 100 мл воды с 2 мл 2 н.  $CH_3COOH$  и 2 мл р-ра  $Na[B(C_6H_5)_4]$ , доведенная 10%-ной NaOH до щел. р-ции по фенолфталеину) и холодной водой. Горлышко колбы промывают несколькими каплями ацетона (1:1) и вставляют в нее описанную фильтровальную трубочку; осадок растворяют при пропускании через фильтр 10 мл ацетона при перемешивании стеклянной палочкой. Фильтрат отсасывают и промывают фильтр 10 мл воды, добавляют 0,1—0,2 мл 0,5%-ного р-ра  $K_2CrO_4$  и медленно титруют стандартным 0,01 н. р-ром  $AgNO_3$  (10 мл 0,1 н.  $AgNO_3$  смешивают с 10 мл воды и разбавляют до 100 мл ацетоном, 1:1) до появления красного окрашивания. 1 мл 0,01 н.  $AgNO_3$  эквивалентен 0,471 мг  $K_2O$ . Б. Т.

**71946. Объемное определение калия путем осаждения солью тетрафенилбора и катионного обмена.** Флашка, Садек (Titrimetric determination of potassium via tetraphenylboron precipitation and cationic resin exchange. Flaschka H., Sadek F.), Chemist-Analyst, 1956, 45, № 1, 20—21 (англ.)

Через колонку сечением 0,5 см<sup>2</sup>, со слоем катионита 7 см (величина частиц 2—5 мм), пропускают 4 н. HCl со скоростью 5 мл/мин., затем промывают водой до нейтр. р-ции промывных вод. Анализируемый р-р, содержащий ≤ 10 мг К, нейтрализуют свободным от К 0,01 н. р-ром NaOH или HCl и разбавляют до 50 мл. Добавляют 0,5 мл конц. HCl и 10 мл р-ра, содержащего 1,2 г  $[(C_6H_5)_4B]Na$  в 100 мл воды (р-р I), который до применения взбалтывают с 0,5 г свободной от щелочи  $Al_2O_3$  и фильтруют. Через 5 мин. осадок  $[(C_6H_5)_4B]K$  отфильтровывают через фарфоровую фильтровальную трубочку и промывают несколькими 3-мл порциями разб. (1:9) р-ра I и 2 порциями воды по 1 мл; жидкость отсасывают до добавления новой порции. Осадок растворяют в ацетоне, р-р переводят в сосуд, в котором вели осаждение и, после разбавления водой в отношении 1:1 (при наличии муты добавляют немного ацетона), переводят в колонку катионита и ополаскивают сосуд небольшим кол-вом смеси ацетон-вода. Затем колонку промывают 5-мл порциями воды до нейтр. р-ции вытекающего р-ра и немедленно титруют последний 0,01 н. NaOH в присутствии смешанного индикатора (метилловый красный и метилловый голубой) до стабильной зеленой окраски. Содержание К (в мг) определяют по ф-ле  $x = V \cdot N \cdot 39,096$ , где V — кол-во р-ра щелочи (в мл), а N — его нормальность. Б. Т.

**71947. Об усилении излучения под влиянием электролитов и метанола при плазменнотитриметрическом определении калия.** Зиберт, Рапопорт (Über die emissionssteigernde Wirkung von Elektrolyten und Methanol bei der flammenphotometrischen Kaliumanalyse. Siebert H., Rapoport S.), Biochem. Z., 1955, 326, № 6, 413—419 (нем.)

Изучено влияние Na, Ca, Ba, Sr и  $CH_3OH$  на интенсивность излучения К при различных условиях конц-ии. Для возбуждения применяли смесь  $C_2H_2$ -воздух под давлением. Присутствие возбужденного Na усиливает излучение К в 2 раза при соотношении К:Na = 10:90 в р-ре; при ничтожно малых конц-иях К происходит сглаживание возбуждения К вследствие присутствия Na.  $CH_3OH$  повышает интенсивность излучения К в сравнении с водн. р-ром. При добавлении 30%  $CH_3OH$  интенсивность излучения возрастает для Na в 1,3 раза,

для Са в 2,0 раза и для К в 2,5 раза. При добавлении Na и  $\text{CH}_3\text{OH}$  к р-ру К достигнуто усиление возбуждения, сходное с наблюдаемым при добавлении Na. Из 4 элементов (Са, Ва, Sr и Li) только при высокой концентрации Са наблюдали ничтожно малое усиление возбуждения К. Излучение остальных элементов не проходит К-фильтр, а Ва возбуждается в иных условиях. Для определения К в сыворотке крови для повышения чувствительности и точности добавляли  $\text{CH}_3\text{OH}$  и Na; 0,2 мл сыворотки разбавляли до 10 мл р-ром, содержащим 4,5 мэкв Na и 20% (по объему)  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Т. Х. 71948.

**Реагент типа ионного фильтра для разделения цезия и щелочных металлов. Баррер, Саммон** (An ion-sieve reagent for coesium-alkali-metal separations. Barrer R. M., Sammon D. C., J. Chem. Soc., 1956, March, 675—682 (англ.).

Анализит серебра (АС) применим в качестве ионного фильтра для отделения Na, K и Rb от Cs. Для изготовления АС ( $\text{AgAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) растирали 1 ч. анализита ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) с 10 ч.  $\text{AgNO}_3$ . Смесь нагревали 4 часа в открытом стакане при 220—230°. Охлажденную смесь погружали в воду для растворения солей, снова нагревали, отфильтровывали АС, промывали и сушили. Для анализа были использованы чистые соли щел. металлов и галогениды тетраэтилламмония.  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$  определяли при помощи р-ра  $\text{AgNO}_3$ . Во всех случаях АС обрабатывали р-рами, содержащими одну или более солей. Запаянные пробирки с реагентами помещали в электрич. печи или реагенты нагревали в закрытых стаканах на водяной бане. Оптика. исследование продуктов обмена производили при помощи микроскопа Лейтца, а порошковую рентгенографию при помощи прибора Хильгера HRX с 9-см камерой и  $\text{Cu-K}_\alpha$  радиацией. Удаление  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  из смесей с  $\text{Cs}^+$  происходило количественно при  $\sim 100^\circ$ ; при опытах с  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cs}^+$  решетка АС оставалась свободной от  $\text{Cs}^+$ ; метод применим для колич. анализа. При опытах с  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$  наблюдалось превращение структуры АС в структуру анализита К, за счет чего могло быть увлечено некоторое кол-во  $\text{Cs}^+$ ; при введении соответствующей поправки метод применим для колич. анализа, но отделение  $\text{K}^+$  от  $\text{Cs}^+$  является полным. Для разделения  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  в качестве р-рителя употребляли  $\text{CH}_3\text{OH}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; за счет изменения структуры возможно увлечение некоторого кол-ва  $\text{Cs}$ . Метод применим для очистки  $\text{Cs}^+$ . При опытах с р-ром  $\text{CsCl}$ , бромидом тетраэтилламмония или иодидом тетраэтилламмония наблюдался обмен ионами  $\text{H}^+$  (при опыте с иодидом — степень обмена соответствовала 60%). Б. Т.

**71949. Изучение аналитической реакции на медь (2+).** Кальвиш Т. К., Сб. работ студ. науч. о-ва Ленингр. техн. ин-т пищ. пром-сти, 1956, вып. 1, 84—87.  $\text{Cu}^{2+}$  открывают при помощи 0,1 М р-ра соли Мора и 0,4 М р-ра  $\text{KSCN}$ . Р-р соли Мора стабилизируют добавлением суспензии  $\text{Fe}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ .  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  не мешают. Мешающее влияние  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  устраняют добавлением избытка  $\text{KSCN}$ .  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  мешают,  $\text{NO}_2^-$  мешает в кислой среде. Чувствительность р-ции 0,001%. Ф. Л.

**71950. Заметка о применении тиоацетамида для количественного осаждения меди. Уэбб, Груневальд, Манро** (Note on the use of thioacetamide for the quantitative precipitation of copper. Webb J. A. V., Groenewald I. D., Munro G. R., S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 4, 86 (англ.).

Применение тиоацетамида вместо  $\text{H}_2\text{S}$  для осаждения Cu имеет ряд преимуществ: простота операций, оборудования, экономия времени, легкость фильтрования, скорость осаждения, зависящая от т-ры р-ра, отсутствие потерь осадка за счет прилипания к стенкам. Недостаток — относительно высокая стоимость реагента. М. П.

**71951. Применение оксима 2-пропионил-1-нафтола как реактива на медь. Мерчант, Пишавикар** (Use of 2-propionyl 1-naphthol oxime as a reagent for copper. Merchant R. N., Pishawikar D. G., Sci. and Culture, 1956, 21, № 9, 536—537 (англ.).

Оксим 2-пропионил-1-нафтола (I) дает при взаимодействии с Cu в присутствии  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  объемистый осадок. Для определения Cu применяют 0,5—1% р-р I в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Осаждение ведут при pH 2. Достаточно ясное помутнение получают при содержании 1 ч. Cu в 100 000 ч. воды, слабое помутнение — при соотношении  $\text{Cu}:\text{H}_2\text{O} = 1:1\,000\,000$ . Ni дает светлосветлый осадок при pH  $\sim 3$  и полностью осаждается при pH  $\sim 6$ . М. П.

**71952. Адсорбция ионов меди фильтровальной бумагой. Окура** (Adsorption of cupric ion by filter paper. Okura Takeshi, 分析化学, Бунсёки кагаку, Japan Analyst, 1954, 3, 218—221 (япон.).

При изучении характера адсорбции  $\text{Cu}^{2+}$  фильтровальной бумагой установлено, что степень адсорбции зависит от концентрации р-ра, зольности, скорости фильтрования и т-ры.  $\text{Cu}^{2+}$ , адсорбированная бумагой с высокой зольностью при высокой т-ре, отмывается с трудом. Степень адсорбции возрастает при фильтровании конц. р-ров, но сорбируемая из них  $\text{Cu}^{2+}$  легко отмывается. Ионы  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{Al}^{3+}$  способствуют отмыванию адсорбированной  $\text{Cu}^{2+}$ . Рекомендуется фильтровать р-ры  $\text{Cu}^{2+}$  при низкой т-ре и отмывать их к-той или р-ром  $\text{Al}^{3+}$ .

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 8, 5067. Ueno Keihei.

**71953. Спектрофотометрическое и спектрографическое исследование меди и ванадия в биологических материалах и в почвенных водах. Пикотти** (Ricerche spettrofotometriche e spettrografiche sul rame e vanadio biologico e delle acque. Picotti Mario, Metallurgia ital., 1956, 48, Suppl. № 1, 21—22, discuss. 22 (итал.; рез. англ., нем., франц.).

Изучено применение для определения Cu и V спектрофотометрич. методов с использованием чувствительных реактивов; для определения V применен также спектральный метод. Для исследования почвенных вод необходимы электроды высокой чистоты, предварительно обожженные при 3000° и подвергнутые хим. обработке. Слабый дублет бора сохраняется даже после обжига и хим. обработки. М. П.

**71954. Амперометрическое определение свинца, меди и цинка. Костромин А. И., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, 116, № 1, 179—182**

Для определения малых кол-в Pb, Cu и Zn методом амперометрич. титрования применена антралиновая к-та. Использована обычная визуальная установка с капельным Hg-электродом и зеркальным гальванометром М-3. В качестве фона для Cu и Pb применяют ацетат и нитрат Na, а для Zn только нитрат Na. Титрование Cu и Pb можно производить при pH от 3,00 до 7,00, а Zn при pH от 4,20 до 5,60. Для ускорения осаждения Zn к р-ру добавляют спирт (до 1/4 его объема). Показана возможность титрования Cu в присутствии Zn. А. Ш.

**71955. Определение щелочноземельных элементов. Часть I. Обменное осаждение. Балцо, Доплер** (Erdalkalialanalyse. I. Teil. Der Fällungsaustausch. Balcz H., Doppler G., Z. analyt. Chem., 1956, 151, № 1, 16—28 (нем.).

Для определения щел.-зем. элементов растворяют в 100 мл анализируемого кислого р-ра 2 г  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и добавляют разб.  $\text{NH}_4\text{OH}$  до изменения окраски метилового красного. Через 4 часа при кипячении с р-ром 5 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в небольшом объеме воды выпадает Ba. Пробу оставляют на 30 мин. на водяной бане для перехода выпавшего  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  в  $\text{BaSO}_4$ . Отстоявшийся



(18—20 час.) осадок отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр и прокалывают при 600°. Образовавшиеся карбонаты Sr, Ca и Mg извлекают небольшим кол-вом 2 н. HCl. Оставшийся BaSO<sub>4</sub> прокалывают при 800° и определяют весовым путем. К кислому фильтрату добавляют еще 2 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и, как указано выше, обрабатывают NH<sub>4</sub>OH. Выделившиеся после 4-часовой выдержки на холоду оксалаты отфильтровывают через фильтровальную трубочку и промывают сначала 1%-ным (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, затем 10 мл воды. Оставшийся в стакане осадок обрабатывают на водяной бане в течение 30 мин. достаточным кол-вом обменного р-ра (0,1 н. по K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 0,2 н. по K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>); при этом SrC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> переходит в Sr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, а CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> остается без изменений. Осадок отсасывают через ту же фильтровальную трубочку, а фильтрат вместе с промывными водами разбавляют 4 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4) и титруют 0,1 или 0,01 н. KMnO<sub>4</sub>. При повторном обменном осаждении должно обнаружиться лишь незначительное отклонение результатов от контрольного опыта. Разность в расходе KMnO<sub>4</sub> соответствует содержанию Sr. Осадок CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> обрабатывают 4 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4) и небольшим кол-вом воды, р-р просасывают через ту же фильтровальную трубочку и фильтраты титруют титрованным р-ром KMnO<sub>4</sub>. Б. Т.

**71956. Новая цветная реакция на ион кальция. Мархель Е. П.**, Сб. работ студ. науч. о-ва. Ленингр. техн. ин-т пищ. пром-сти, 1956, вып. 1, 78—83

Для открытия Ca<sup>2+</sup> полосу фильтровальной бумаги смачивают 0,1 н. р-ром Fe<sup>3+</sup>, сушат, пропитывают 0,6 н. р-ром NaF или KF, высушивают, пропитывают 0,1 н. р-ром SCN<sup>-</sup> и наносят каплю испытуемого р-ра. В присутствии Ca<sup>2+</sup> обнаруживается красное пятно. Чувствительность р-ции 0,04 γ, предельное разбавление 1:4000. Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> не мешают. Аналогично открывают Ca<sup>2+</sup> при помощи р-ра K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Ф. Л.

**71957. Ускоренный метод определения окиси кальция в обфусованном агломерате. Ткаченко А. Н., Геллер Р. А.**, Завод. лаборатория, 1956, 22, № 5, 543

Тонкоизмельченный и высушенный агломерат (0,5 г) смачивают несколькими каплями воды, приливают 25 мл HCl (уд. в. 1,19) и нагревают при непрерывном взбалтывании. После растворения приливают 50—75 мл горячей воды, нагревают до кипения и приливают 20 мл 2%-ного р-ра Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 25—30 мл 25%-ного NH<sub>4</sub>OH, кипятят 5 мин., охлаждают под струей холодной воды и количественно переносят р-р с осадком в колбу, разбавляют до 200 мл, фильтруют через сухой фильтр (диам. 11 см, белая лента). Первую порцию фильтрата отбрасывают. К 100 мл фильтрата приливают 20 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3), нагревают до 80° и титруют 0,1 н. р-ром KMnO<sub>4</sub> до устойчивой бледно-розовой окраски. ≤ 5% Mn не мешает. Анализ продолжается 25—30 мин. Отклонение от результатов метода ГОСТ ≤ 0,3%. М. П.

**71958. Отделение свинца от бария с помощью анионитов. Морачевский Ю. В., Зверева М. Н., Рабинович Р. Ш.**, Завод. лаборатория, 1956, 22, № 5, 541—543

5 г смолы в колонке диам. 1 см переводят в Cl-форму обработкой 2 н. HCl в динамич. условиях. Используются отечественные аниониты ПЭ-9, ЭДЭ-10, ЭДЭ-10-П; высота слоя 9 см, скорость фильтрования 1—2 мл/мин. Через колонку пропускают 100 мл 0,5 н. р-ра HCl, содержащего ≤ 0,17 г Pb<sup>2+</sup> и любые кол-ва Ba<sup>2+</sup>. В присутствии осадка PbCl<sub>2</sub> в колонку вводят суспензию, промывают 100 мл 0,5 н. HCl и в фильтрате определяют Ba<sup>2+</sup>. Pb<sup>2+</sup> вымывают 200 мл воды. Погрешность определения Pb < 0,5 мг, Ba < 0,6 мг. Все три изученные смолы применимы для разделения Pb<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup>. М. П.

**71959. Объемное микроаналитическое определение сульфата бария. Балло, Доплер** (Die mikroanalytisch Bariumsulfatbestimmung. Ballico H., Doppler G.), Mikrochim. acta, 1956, № 4—6, 734—740 (нем.; рез. англ., франц.)

Для определения ≤ 5 мг BaSO<sub>4</sub> навеску сплавляют ≤ 15 мин. с 100 мг NaPO<sub>3</sub> при 1000°. Плав дважды обрабатывают разбавл. HCl, прибавляют избыток р-ра комплексона III и на каждые 25 мл р-ра ~ 30 г смешанного индикатора (тропеолин ОО и эриохром черный Т, 2:1, смешанные с 500-кратным кол-вом NaCl). Добавляют по каплям конц. NH<sub>4</sub>OH до перехода окраски из красной в светло-зеленую. Добавляют 1 мл буферного р-ра (NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>4</sub>OH, pH 10) и оттитровывают избыток комплексона III (без нагрева) 0,01 или 0,001 М р-ром MgCl<sub>2</sub>. При 60 γ Ba погрешность 3%. Метод проверен на пробе воды из минерального источника, которую предварительно пропускали через колонку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обработанную 0,1 н. HNO<sub>3</sub>. Л. А.

**71960. Качественное отделение и определение цинка. Уилкинсон, Шелек, Шилайн** (The qualitative separation and detection of zinc. Wilkinson Joseph R., Sheleck Edward G., Sheline Raymond K.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 12, 613—614 (англ.)

При анализе катионов III группы иногда теряется Zn. Для проверки возможности адсорбции или соосаждения ионов Zn изучен при помощи радиоактивного Zn<sup>65</sup> метод Энгельдера (Engelder C. J., A textbook of elementary qualitative analysis. 3 rd. ed., New York, John Wiley and Sons, Inc., 1947) и установлено, что при конц-ях всех ионов III группы 0,01—0,001 М в форме ZnS осаждается ≥ 75% исходного Zn, вследствие чего нет надобности извлекать Zn, адсорбированный Fe и Mn. Ю. В.

**71961. Полярграфическое определение цинка в присутствии больших количеств алюминия. Божай (Kis mennyiségű cink polarografikus meghatározása sok aluminium mellett. Bozai Imre), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 4, 139—142 (венг.; рез. нем.)**

В присутствии больших кол-в 3-валентных металлов полярграфич. определение Zn в р-рах NH<sub>4</sub>OH-NH<sub>4</sub>Cl невозможно вследствие адсорбции Zn<sup>2+</sup> на выпадающей Al(OH)<sub>3</sub> (потери до 60%). Во избежание этого добавляют агент комплексобразования; употребляют 1%-ный р-р сульфосалициловой к-ты в 0,25 н. NH<sub>4</sub>OH-NH<sub>4</sub>Cl. E<sub>1/2</sub> Zn составляет 1,07 в (донная Hg-). Большие кол-ва Mg не мешают, при больших кол-вах Al высота волны уменьшается. Для определения Zn применяют метод добавок. Для удаления воздуха добавляют насыщ. р-р Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> для подавления максимумов — 0,5%-ный р-р желатина. Описанным методом определяют ≥ 0,01% Zn в металлах. Mg, Al-Mg-сплавах, металлич. Al и его сплавах, бронзах и т. д. Максим. погрешность ± 1,5%. М. П.

**71962. Применение дитизона для колориметрического определения цинка в питьевой воде. Манита М. Д.**, Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, 7(10), 194—200

При определении Zn в питьевой воде предварительно удаляют Cu, подавляющую ярко-красную окраску дитизоната цинка. Для осаждения Cu 5 мл анализируемой воды подкисляют 0,5 мл 10%-ной HCl и выпаривают на водяной бане. Остаток растворяют в 1 мл воды и, для предотвращения образования коллоидальной мути, добавляют 1 мл р-ра, содержащего 1 мг CuSO<sub>4</sub> и 0,1 мл 10%-ного р-ра NaHSO<sub>4</sub>. После нагрева до кипения добавляют 0,2 мл 0,05 н. KSCN. Охлажд. жидкость переводят в центрифужную пробирку, разбавляют до 5 мл и центрифугируют 10 мин. К 1 мл прозрачной жидкости добавляют 0,1 мл 10%-ной HCl, выпаривают на водяной бане, к остатку добавляют 5 капель воды, снова выпаривают, к сухому остатку добавляют 1 мл 0,01 н. NaOH

и разбавляют до 10 мл. К р-ру добавляют 1 мл 0,04% спирт. р-ра дитизона, перемешивают и через 20 мин. колориметрируют на фотоколориметре конструкции Стрелкова с зеленым светофильтром (максимум пропускания 540 мμ). Параллельно колориметрируют контрольную пробу (1 мл воды). Относительная погрешность ≤ 5%. При 0,1—1,5 мг/л  $Zn^{2+}$  и pH ~ 11 закон Бера выполняется. Б. Т.

71963. Прямое объемное определение общего содержания цинка в пигментах с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Суонн, Адамс (Direct volumetric determination of total zinc in mixed paint pigments with ethylenediaminetetraacetic acid. Swan M. H., Adams M. L.), *Analyt. Chem.*, 1955, 27, № 12, 2005 (англ.)

Перед определением Zn к небольшой порции пигмента прибавляют разб. HCl для обнаружения ZnS, при выделении  $H_2S$  поступают по варианту II, в отсутствие  $H_2S$  — по варианту I. К навеске ~ 1 г пигмента (при содержании > 10% ZnO берут меньшую навеску) прибавляют 25 мл буферного р-ра (54 г  $NH_4Cl$  растворяют в 350 мл конц.  $NH_4OH$  и разбавляют до 1 л), перемешивают ~ 15 мин., фильтруют и разбавляют фильтрат до 300 мл. Параллельно берут 25 мл стандартного р-ра ZnO (3 г высушенной ZnO растворяют в буферном р-ре и разбавляют до 500 мл), разбавляют до 300 мл, к обоим р-рам прибавляют по 10 капель 0,5%-ного р-ра эриохром черного T (0,25 г индикатора + 2,2 г  $NH_4OH \cdot HCl$  растворяют в 50 мл  $CH_3OH$ ) и титруют оба р-ра 0,2 н. р-ром комплексона III; вблизи конечной точки прибавляют еще по 5 капель р-ра индикатора и титруют до изменения цвета р-ра из виннокрасного в голубой (отсутствует Cr) или из оранжево-красного в зеленый (присутствует большое кол-во Cr). II. К ~ 1 г пигмента прибавляют 25 мл 6 н. HCl, нагревают 30 мин., кипятят до удаления  $H_2S$ , охлаждают, прибавляют 2 мл 85%-ной  $H_3PO_4$  и 35 мл конц.  $NH_4OH$  и 25 мл аммиачного буферного р-ра (pH ~ 10); фильтруют, разбавляют р-р и далее поступают, как описано в варианте I (параллельно к 25 мл стандартного р-ра прибавляют 2 мл  $H_3PO_4$ , 25 мл 6 н. HCl 35 мл конц.  $NH_4OH$ , разбавляют и титруют). Погрешность составляет ≤ 0,2—0,3% от общего содержания Zn. А. З.

71964. Изучение ферроцианидов металлов. Часть I. Объемное определение кадмия при помощи ферроцианида. Дешмукх, Венугопалан (Studies on metal ferrocyanides. Part I. Volumetric determination of cadmium by ferrocyanide. Deshmukh G. S., Venugopalan M.), *J. Indian Chem. Soc.*, 1956, 33, № 3, 222—224 (англ.)

При взаимодействии Cd с  $K_4Fe(CN)_6$  (I) образуются комплексы  $K_2CdFe(CN)_6$  (с ~ 1%-ным р-ром I) или  $3K_2Fe(CN)_6 \cdot Cd_2Fe(CN)_6$  (с ~ 2—4%-ным р-ром). К ~ 5 мл р-ра  $CdCl_2$  добавляют 50 мл 1%-ного р-ра I или 25 мл 2%-ного или 4%-ного р-ра, 50 мл 2%-ного р-ра KCl (для ускорения процесса осаждения и увеличения размера частиц, разбавляют до 250 мл и через 12 час. фильтруют через ватман № 50; к 50 мл фильтрата добавляют 20 мл 4—5 н.  $H_2SO_4$ , каплю индикатора (фенантролин-Fe (2+)) и титруют стандартным р-ром  $Ce(SO_4)_2$ . Расхождение с результатами нодометрич. определения Cd составляет 0,00004—0,00006 г. М. П.

71965. Новая микрокристаллокопическая реакция для обнаружения ртути, иридия, индия, платины и золота. Бериссо (Sobre una nueva reacción microquímica que sirve para caracterizar y diferenciar mediante técnicas microanalíticas adecuadas mercurio, iridio, indio, platino y oro. Berisso Benjamin), *Mikrochim. acta*, 1956, № 4—6, 812—821 (исп.; рез. англ., нем., франц.)

Описана новая микрохим. р-ция на Hg, Ir, In, Pt и Au, основанная на образовании характерных кристаллов при

взаимодействии хлоридов указанных элементов с 5%-ным водным р-ром метиленового голубого. Hg, Ir и In легко отличить друг от друга и от Pt и Au. Pt и Au различают дополнительными р-циями. Б. А.

71966. Качественный анализ соединений алюминия.

Кальвин Т. К., Сб. работ студ. науч. о-ва Ленингр. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1956, вып. 1, 88—91

$Al^{3+}$  открывают по р-ции образования криолитового комплекса: на фильтровальную бумагу наносят каплю испытуемого р-ра и р-ра  $NaNO_3$ , подогревают и наносят каплю р-ра KF + фенолфталеин.  $Al^{3+}$  дает малиновую окраску. Разработана р-ция на  $Al^{3+}$ , основанная на демаскировке салицилата Fe (3+), который обесцвечивают 0,1 н. р-ром KF. В присутствии  $Al^{3+}$  возникает фиолетовая окраска. Р-ция с  $HgNH_2Cl$  применяется для косвенного открытия  $Al^{3+}$  по  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$  и  $Hg^{2+}$ . Ф. Л.

71967. Определение алюминия в силикатных породах (The determination of alumina in silicate rocks.

W. H. B.). *Colon. Geol. and Mineral Resources*, 1954, 4, № 4, 390—392 (англ.)

Навеску 5 мг выпаривают в Pt-тигле емк. 1 мл с HF и  $H_2SO_4$ , остаток сплавляют с  $KHSO_4$  и растворяют в 1 мл 1 н. HCl; р-р переносят в центрифужную пробирку тремя порциями 1 н. HCl по 0,25 мл, затем прибавляют 5%-ный р-р купферона в избытке 0,05 мл против того кол-ва, которое требуется для связывания Fe, Ti, V и Zr, и эти элементы экстрагируют в форме купферонатов при помощи 1 мл о-дихлорбензола. После встряхивания и центрифугирования воды, слой переносят в другую пробирку, затем выпаривают до 0,5 мл на кипящей водяной бане и прибавляют 0,5 мл смеси 10 мл ацетилацетона с 20 мл этанола и 70 мл воды, 0,5 мл 5 н.  $CH_3COONH_4$  и бромкрезолпурпурный, доводят pH до 6—7 добавлением аммиака (синие-зеленая окраска) и экстрагируют ацетилацетонаты Al и Be встряхиванием с 3 мл эфира. Экстракцию повторяют и эфирный экстракт встряхивают с 1 мл 6 н. HCl для извлечения Al и Be, выпаривают эфир в токе воздуха и осаждают Al при помощи 8-оксихинолина в присутствии  $CH_3COONH_4$  при 80—90°, осадок отфильтровывают, высушивают до постоянного веса при 160° и взвешивают  $Al$  ( $C_8H_6ON$ )<sub>3</sub>. А. Б.

71968. Потенциометрическое определение самария в смесях редкоземельных элементов группы церия. Расин-Штретен, Даушан, Цедек (Eine photometrische Bestimmung des Samariums in Ceriterdgemischen. Rasin-Streden Robert, Dauschan Walter, Zemek Otto), *Mikrochim. acta*, 1956, № 1—3, 512—521 (нем.; рез. англ., франц.)

Sm определяют в р-рах хлоридов по полосе поглощения с максимумом при 4016 Å на фотометре Пульфриха с монохроматич. источником света (линия Hg 4047 Å). Pr и Nd не мешают. Большие кол-ва Er или Eu мешают, но в смесях редкоземельных элементов группы Ce они отсутствуют или находятся в незначительных кол-вах. Даже следы Fe мешают. Ввиду того, что  $Fe^{3+}$  в присутствии Pr нельзя полностью перевести в  $Fe^{2+}$ , его удаляют эфирной экстракцией в форме роданида в делительной воронке спец. конструкции. Спектр поглощения Sm относительно слаб, и открываемый минимум соответствует ~ 1%  $Sm_2O_3$ . При небольшом содержании Sm абс. погрешность (из расчета на  $Sm_2O_3$ ) ± 1%; с повышением содержания Sm погрешность увеличивается до ± 1,5—2,5%. Т. Л.

71969. Применение аминокислот в полярографии неорганических веществ. III. Полярографическое определение индия и кадмия в растворах этилендиамина. Долежал (Užití aminosloučenin v anorganické polarografii. III. Polarografické stanovení india kadmia v roztocích ethylendiaminu. Doležal Jan), *Chem. listy*, 1956, 50, № 1, 54—61 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 4, 844—852 (нем.; рез. русск.)

В р-рах этилендиамина (I) волна Cd только на  $\sim 100$  мв более положительна, чем волна In; при возрастании конц-ии OH<sup>-</sup> наблюдается сдвиг волны In в область более отрицательных потенциалов, причем волна Cd практически не меняется. Для одновременного определения Cd и In пригоден 1 М р-р I в 1 М KOH, в котором  $E_{1/2}$  Cd на 470 мв более положителен, чем  $E_{1/2}$  In. Для одновременного определения Cd, In и Zn рекомендуется фон, 0,5 М по I и 0,5 М по  $K_2PO_4$ . Для определения In в присутствии избытка Zn ( $\leq 1:500$ ) пригоден фон, 0,5 М по I, 0,5 М по KCN и 0,5 М по NaOH. Сообщение П см. РЖХим, 1956, 46558.

Petr Zupan  
71970. О фотометрическом и колориметрическом определении таллия в виде гидроокиси трехвалентного таллия. Золотухин В. К., Молоткова А. С., Ж. аналит. химии, 1956, II, № 2, 248—249 (рез. англ.).

$Tl(OH)_3$  окрашена в красно-бурый цвет и обладает способностью образовывать колл. р-ры. Для приготовления устойчивых колл. р-ров  $Tl(OH)_3$  смешивают 20—30 мл воды, 10 или 20 мл 1%-ного р-ра желатин и определенный объем  $\sim 0,2$  н. р-ра соли  $Tl^{3+}$ . В качестве реактива добавляют р-р NaOH и р-р разбавляют до 100 мл. Образующуюся пену устраняют добавлением 1—2 капель  $C_2H_5OH$ . Колл. р-ры применимы для фотометрич. и колориметрич. определений. Измерение оптич. плотности р-ров  $Tl(OH)_3$  показало, что при содержании  $Tl$  6—920  $\gamma$ /мл окраска р-ров не вполне подчиняется закону Бера. В пределах 189—920  $\gamma$  отклонения от закона  $< 1,0\%$ . NaOH, KCl и NaCl ( $< 0,1$  г-моль/л) не влияют на оптич. плотность р-ра. Молярный коэфф. экстинкции р-ра  $Tl(OH)_3$  равен 561, нижний предел конц-ий  $Tl(OH)_3$ , пригодный для фотометрич. определений, равен  $2,4 \cdot 10^{-5}$  М. Метод позволяет определять  $Tl^{3+}$  в присутствии  $Tl^+$  и катионов щел. металлов. А. Р.

71971. О новом высокоизбирательном методе определения циркония при помощи пирокатехинового фиолетового в присутствии комплексона. Флашка, Садек (Über einen neuen, hochselektiven Nachweis von Zirkonium mittels Brenzcatechinvioletts in Gegenwart von Komplexon. Flaschka H., Sadek F.), Z. analyt. Chem., 1956, 150, № 5, 339—345 (нем.).

Пирокатехиновый фиолетовый (I) образует с Zr комплекс, окраска которого, в присутствии комплексона III (II), при pH 4—6,5 является темно-синей. В углубление фарфоровой пластинки вносили каплю р-ра Zr (конц-ия  $10^{-3}$  М), 5 капель 0,1 М р-ра соли постороннего металла (нитрата, сульфата, хлорида), 5 капель 5%-ного р-ра II и 1 каплю насыщ. р-ра  $CH_3COONa$ . После перемешивания (через 1—2 мин.) добавляли 1 каплю 0,05%-ного р-ра I, снова перемешивали и через 3—4 мин. наблюдали окраску. В контрольном опыте вместо р-ра Zr употребляли соответствующее кол-во воды и 1 каплю 10%-ного р-ра HCl. Чувствительность р-ции в отсутствие II соответствует 0,6 [A] 0,03;  $pD = 4,7$ . Основная часть металлов в конц-ии до 1:1000 маскируется II и не влияет на чувствительность р-ции; Sb (3+) и Sn (4+) удаляют (при помощи  $NH_4OH$  в присутствии II). Мешают комплексобразующие анионы и F<sup>-</sup>, помехи за счет которых устраняют добавлением соли Ве. М. П.

71972. Определение циркония в растворах, содержащих фториды. Милнер, Барнетт (The determination of zirconium in fluoride-containing solutions. Milner G. W. C., Barnett G. A.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 5, 414—422 (англ.; рез. франц., нем.).

Для определения Zr в азотнокислых р-рах определенный объем р-ра помещали в центрифужную пробирку, добавляли  $HNO_3$  (уд. в. 1,42), разбавляли до 20 мл, добавляли при перемешивании 10 мл 5%-ного  $Ba(NO_3)_2$ , 2 мл 40%-ного HF и через 5—10 мин. центрифугировали.

Полноту осаждения проверяли повторным добавлением небольшого кол-ва  $Ba(NO_3)_2$  и HF; в случае необходимости вновь центрифугировали. Прозрачную жидкость отсысывали, осадок количественно переводили в стакан с 10 мл HCl (уд. в. 1,16), 10 мл 5%-ной  $H_3BO_3$  и 75 мл воды, после кипячения 10—15 мин. переводили в центрифужную пробирку и добавляли  $NH_4OH$  до щел. р-ции. Осадок  $Zr(OH)_4$  растворяли в небольшом кол-ве HCl (1:1), затем выпариванием с 20 мл 60%-ной  $HClO_4$  полностью удаляли F<sup>-</sup>. Zr определяли объемным способом путем оттитровывания избытка стандартного р-ра этилендиамина тетрауксусной к-ты стандартным р-ром Fe при pH 2,3 с бензгидроксаматом К в качестве индикатора с определением конечной точки фотометрич. методом. Наиболее точные результаты были получены при кислотности  $< 3$  н. При анализе сплавов осадок промывают жидкостью, содержащей 1%  $Ba(NO_3)_2$ , 2% HF и 10%  $HNO_3$ . Метод применим для определения Zr в присутствии U, Ti, Nb, Ta, W, Mo, Pb, Fe, Cu и Sn. Б. Т.

71973. Комплексометрическое титрование циркония с определением точки эквивалентности амперометрическим путем. Владимирова В. М., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 5, 529—532

К р-ру, содержащему Zr, добавляют избыток комплексона (I), разбавляют до 40—45 мл, прибавляют 1 г  $CH_3COONH_4$  и 2 г винной к-ты, нейтрализуют  $NH_4OH$  по тропеолину 00 до розовато-желтой окраски (pH  $\sim 2$ ) и разбавляют до 50 мл. Избыток I оттитровывают 0,02—0,05 н. р-ром соли Bi при внешней эд.с. — 0,3 в. До достижения конечной точки сила тока не изменяется, после нее резко увеличивается pH. В конце титрования pH 1,7—1,8. Ti, Nb, Ta, Cr и Cu в кол-вах, равных кол-ву Zr, не мешают, как и 2-валентные металлы и большое кол-во  $SO_4^{2-}$ . Al мешает. Относительная погрешность  $\pm 1\%$ . Метод применим для определения Zr в различных объектах в широком интервале конц-ий. М. П.

71974. Количественное отделение циркония от железа и никеля методом монообменной хроматографии. Алимарин И. П., Белявская Т. А., Ростокская Н. М., Вест. Моск. ун-та, 1956, № 3, 67—71

Р-р, содержащий Zr, Fe и Ni, разбавляют до 50 мл и при pH  $\sim 1,95$  пропускают через колонку (диам. 0,6 см, высотой 18 см) катионита СБС в  $NH_4$ -форме со скоростью 2 мл/мин. Фильтрат собирают, через колонку пропускают 75 мл 5%-ного  $(NH_4)_2CO_3$ , присоединяют р-р к основному и, прокипятив с HCl для удаления  $CO_2$ , определяют Zr. Для отделения от катионов 2-валентных элементов, образующих комплексные аммиакаты, к 20—30 мл исследуемого р-ра добавляют 20%-ный р-р  $(NH_4)_2CO_3$  до растворения осадка и 10—15 мл избытка, пропускают р-р через указанный катионит и промывают 50 мл 5%-ного р-ра  $(NH_4)_2CO_3$ . После удаления  $CO_2$  определяют Zr. Степень извлечения Zr составляет 98,73—100%. Метод применим не только для отделения Zr от Fe и Ni, но и от других 2- и 3-валентных элементов, не образующих комплексных анионов с  $CO_3^{2-}$ . Установлено, что Zr из  $Zr(NO_3)_4$  не адсорбируется на катионитах СБС и РФ, на СДВ-3 происходит полная, а на МСФ — частичная адсорбция; в присутствии посторонних электролитов происходит частичная адсорбция Zr на катионите СБС. М. П.

71975. 5,6-бензохинолидиновая кислота в качестве аналитического реактива. I. Определение тория и циркония. Маджумдар, Банерджи (5:6 benzoquinolindinic acid as an analytical reagent. I. Determination of thorium and zirconium. Majumdar Anil Kumar, Banerjee Siddheswar), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 4, 306—310 (англ.; рез. нем., франц.).

Th и Zr осаждают из слабокислых р-ров добавлением по каплям 1%-ного спирт. р-ра 5,6-бензохинолидиновой к-ты. Th осаждается из горячего р-ра при pH 3 в форме  $Th(C_4H_4O_2N)_4$ . Жидкость с осадком выдерживают



15 мин. на горячей плитке, фильтруют, промывают осадок горячим 1%-ным р-ром  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , сушат, прокалывают до  $\text{ThO}_2$  и взвешивают. Для прямого определения Th в форме комплекса отфильтрованный через тигель Гуча осадок промывают горячей водой, спиртом и ацетоном, сушат при  $110^\circ$  и взвешивают. Zr осаждают в тех же условиях, но при pH 1,8. Осадок прокалывают до получения окиси и взвешивают. Для предупреждения осаждения Mg и щел.-зем. элементов к р-ру добавляют 5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Для отделения Th и Zr от редкоземельных элементов применяют осаждение из кислого р-ра (желтая окраска метилового оранжевого).

Б. Т.

**71976. Открытие минимальных следов пятивалентного ванадия пробой с гваяколом. Ярабин, Чисар** (Kis penyiségű vanádium (V) kimutatása guajakolos reakcióval. Jarabin Zoltán, Csizsár Béla), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 5, 173—175 (венг.; рез. англ.)

Метод основан на появлении оранжево-красной окраски при взаимодействии  $\text{V}(5+)$  с гваяколом в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Fe}(3+)$ , мешающее определению, удаляют  $\text{H}_2\text{PO}_4$ . Открываемый минимум соответствует 5  $\mu\text{g}$   $\text{V}(5+)$  в присутствии 20 мг  $\text{Fe}(3+)$ .

М. П.

**71977. Методика анализа карбидов ванадия. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф., Нохимовская М. З., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 2, 177—179 (рез. англ.)**

Ванадий в карбиде ванадия (I) определяют весовым путем. Оптимальная т-ра сжигания  $950^\circ$ . При  $1100^\circ$  происходит потеря в весе вследствие разложения. Ниже  $950^\circ$  вес окисла увеличивается за счет кислорода. При сжигании I в лодочке (Л) образующаяся  $\text{V}_2\text{O}_5$  (т. пл.  $\sim 715^\circ$ ) смачивает стенки Л и распространяется по трубке печи Марса, что приводит к ошибкам при взвешивании. Для устранения смачивания  $\text{V}_2\text{O}_5$  стенок Л и аппаратуры в Л помещали мелкораздробленный прокаленный кварц. Общее содержание С определяют объемным методом — поглощением образующегося при сжигании  $\text{CO}_2$  титрованным р-ром  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  с оттитрованным избытком  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  р-ром  $\text{HCl}$ . I часто воспламеняется в  $\text{O}_2$  со взрывом. Во избежание проскака  $\text{CO}$  в конце трубки для сжигания или в отдельной, последовательно установленной печи помещают  $\text{CuO}$ . Свободный С определяют растворением I в  $\text{HNO}_3$  (2:1) при нагревании до кипения. Нерастворившийся свободный С отфильтровывают через кварцевый пористый фильтр. Осадок С вместе с кварцевым фильтром сжигают в печи Марса. Определение заканчивают объемным методом.

А. Р.

**71978. Определение малых концентраций мышьяка. Зайковский Ф. В., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1956, 7(10), 211—216**

Для определения As применяли колбу емк. 100—120 мл с притертой пробкой, с проходящей трубкой диам. 0,5—0,6 см, длиной 10—12 см; к исследуемому р-ру As ( $3+$ ) добавляли 1 г  $\text{KBr}$ , 0,5 г гидразина и 40 мл конц.  $\text{HCl}$ . После перемешивания закрывали колбу трубкой с ватной пробкой с 0,6—1,0 г  $\text{KJ}$ , покрытой слегка уплотненной ватной пробкой с 0,3—0,4 г  $\text{KJ}$ , вновь покрытой слоем ваты. Колбу помещали в стакан, заполненный до половины 15%-ным  $\text{CaCl}_2$  и, при медленном нагревании, повышали т-ру на 15—20 мин. до  $110^\circ$ . После снижения т-ры до  $50$ — $60^\circ$  добавляли в колбу 20 мл  $\text{HCl}$ , 0,5 г  $\text{KBr}$ , перемешивали и нагревали 20 мин. при  $110^\circ$ . В зависимости от содержания As, на стенках трубки наблюдалась различной величины желто-оранжевое кольцо  $\text{AsJ}_3$  и черно-матовое кольцо As. Для колориметрич. определения As из трубки вымывали горячей водой  $\text{AsJ}_3$  в колбу через воронку с ватой, р-р нейтрализовали небольшим избытком  $\text{NaHCO}_3$ , добавляли 1—2 мл насыщ. водн. р-ра  $\text{J}_2$ , после взбалтывания восстанавливали 1%-ным р-ром аскорбиновой к-ты и добавляли 1—2 мл молибдатного реактива (содержащего в 250 мл 25 мл

10%-ного  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , 25 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. в. 1,94) и 0,35 г  $\text{Cu}$ -проволоки; реактив после 1-час. взбалтывания переводили в другую колбу. После 5-мин. нагревания смеси на водяной бане появлялась синяя окраска. Охлажда. жидкость разбавляли, по аналогично приготовленному эталонному р-ру определяли содержание As. Погрешность метода  $\leq 5\%$ . При объемном определении к вымытому из трубки р-ру  $\text{AsJ}_3$  добавляли 0,8 мл 10 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревали 1—2 мин. до  $50$ — $60^\circ$  для восстановления (при наличии)  $\text{As}(5+)$  до  $\text{As}(3+)$ . Следы  $\text{J}^-$  восстанавливали добавлением  $\text{NaHSO}_4$ . К-ту нейтрализовали  $\text{NaHCO}_3$  (избыток 0,5 г) и As титровали 0,01 н.  $\text{J}_2$  в присутствии крахмала.

Б. Т.

**71979. Полярографическое определение мышьяка в железе и стали. Яна, Мотидзуки, Кадзияма, Кояма** (ポーラログラフによる鉄鋼中砒素定量法. 鎌正男, 望月平一, 梶山緑郎, 小山喜昭), 分析化学 Бунсэки какаку, Japan Analyst, 1955, 5, № 3, 160—163 (япон.; рез. англ.)

Для колич. полярографич. определения As испытывали пригодность  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и смеси их с лимонной или винной к-тами в качестве индифферентных электролитов. Хорошие полярограммы получены при применении смеси  $\text{HNO}_3$  с  $\text{NaCl}$  или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; метод применен для определения следов As в железе и стали. As отделяли от Fe при помощи  $\text{SnCl}_2$  и растворяли в 1 н.  $\text{HNO}_3$ . При добавлении  $\text{Cl}^-$   $E_{1/2}$  смещался в сторону положительных значений; в р-ре 2 М по  $\text{NaCl}$  получены волны при  $-0,4$  и  $-0,65$  в. Погрешность уменьшается. Конц-ия мышьяковистой к-ты должна быть в пределах  $2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-5}$  М.

М. П.

**71980. Новые колориметрические реакции для определения сурьмы. Кокорин А. И., Полотебнова Н. А., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, 7(10), 205—210**

При восстановлении кремнемолибденованадиевой и германиемолибденованадиевой к-т при помощи  $\text{Sb}(3+)$  образуются окрашенные в синий цвет р-ры. Для определения Sb в типографском сплаве навеску 0,3—0,5 г растворяют в 20 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Охлаждают, разводят до 50 мл. Для восстановления Sb к р-ру 100 мг металлич. Sb в 20 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  прибавляют 1—2 мл насыщ. р-ра  $\text{SO}_2$  и кипятят для удаления избытка  $\text{SO}_2$ . Охлаждают, для предотвращения гидролиза вводят 10 мл конц.  $\text{HCl}$  (или эквивалентное кол-во  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и разбавляют до 100 мл. Несколько мл анализируемого р-ра с осадком  $\text{PbSO}_4$  переводят в сухую пробирку, центрифугируют, к 1 мл прозрачного р-ра добавляют 2 мл воды, 0,2 мл 5%-ной гетеротриксилы и перемешивают. Окрашенный в синий цвет р-р разбавляют до 10 мл и фотоколориметрируют. На определение Sb колориметрич. методом затрачивается 1,5 часа (вместо 7 час. по ГОСТ). Присутствие As не мешает. При применении германиемолибденованадиевой к-ты отклонения не превышают 0,08%.

Б. Т.

**71981. Фотометрическое определение сурьмы в оловянно-свинцовом припое при помощи роданина В. Коппинс, Прайс** (The photometric determination of antimony in tin and tin-lead solder with rhodamine B. Coppins W. C., Price J. W.), Metallurgia, 1956, 53, № 318, 183—184 (англ.)

Навеску 0,5 г растворяют в 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании. После охлаждения добавляют 30 мл воды, вновь охлаждают, добавляют 50 мл конц.  $\text{HCl}$ . Нагревают, не доводя до кипения, до растворения  $\text{PbSO}_4$ , охлаждают и разбавляют до 100 мл. К 10 мл полученного р-ра в делительной воронке добавляют 0,5 мл 1%-ного р-ра  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , охлаждают до  $<25^\circ$  и приливают 3 мл р-ра 3,3 г  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  в 100 мл 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,5 мл 1%-ного р-ра  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ . После восстановления  $\text{Ce}^{4+}$  разбавляют до 60 мл, добавляют 10 мл изопропилового эфира и встряхивают 30 сек. Органич. слой промывают

2 порциями 1 н. HCl по 2 мл, удаляя водн. слой, добавляют 2 мл р-ра, содержащего 0,02 г роданида В в 100 мл 1 н. HCl, и 10 сек. встряхивают. Затем органич. слой (в отсутствие окраски водн. слоя берут меньшую аликвотную часть р-ра) пропускают через фильтр, вставленный в трубку воронки, и измеряют оптич. плотность в 1- или 2-см кювете при 550 мμ. Описанный метод применим для определения 0,001—0,025% Sb. При более высоких содержаниях Sb для анализа берут меньшую аликвотную порцию и разбавляют до 10 мл разб. HCl (1:1) перед прибавлением  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  или берут меньшую навеску. Б. Т. 71982.

**Определение малых количеств висмута в сурьмянистом свинце.** Андреев А. С., Корец Н. П., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 5, 538—540

Навеску сурьмянистого свинца (4—10% Sb) 3—5 г (при содержании Вi < 0,005% или 1 г — при большем его содержании) растворяют при слабом нагревании в смеси 40—50 мл (или 15—20 мл)  $\text{HNO}_3$  и 4—6 мл 25%-ного р-ра лимонной или винной к-ты. Выпаривают до начала кристаллизации, охлаждают, добавляют воду для растворения образовавшихся кристаллов (до 60—70 мл) и при 70—80° погружают в р-р коротко замкнутые электроды (катод — Pt-сетка, анод — Pb-пластинка шириной 15 мм). Через 25—30 мин. вынимают электроды, погружают их на 3 мин. в воду, подкисленную  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Разъединяют электроды, промывают сетку и растворяют осадок Вi в 15 мл  $\text{HNO}_3$  (1:5) при слабом нагревании. При появлении муты (следы Sb) добавляют 2 мл 25%-ной винной к-ты. К р-ру добавляют 8 мл 2%-ного KJ, 2 мл 5%-ного  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , разбавляют до 100 мл и определяют оптич. плотность на фотоколориметре с синим светофильтром (450 мμ). Калибровочную кривую строят по стандартным р-рам с различной конц-ей Вi. Продолжительность анализа 1,5 часа. Точность определения не уступает таковой для спектрографич. метода. М. П. 71983.

**Видоизмененный метод для совместного определения ниобия, тантала и титана в минералах с помощью этилендиаминтетрауксусной и галловой кислот.** Дас, Венкатесварлу, Атхавале (A modified ethylenediaminetetraacetic acid-tannic acid procedure for the determination of niobium, tantalum and titanium together in minerals. Das M. Sankar, Venkateswarlu Ch., Athavale V. T.), Analyst, 1956, 81, № 961, 239—242 (англ.)

Пробу (0,25 г) сплавляют с 8—10 г  $\text{KHSO}_4$ , охлажд. плав растворяют в смеси ~30 мл насыщ. р-ра  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 10 мл конц. HCl + 100 мл воды, фильтруют через фильтр ватман № 42 и промывают осадок водой, содержащей  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и несколько капель HCl. К фильтрату добавляют 60—70 мл насыщ. р-ра  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,5 г винной к-ты и 25 мл 10%-ного р-ра комплексона III (I) и разбавляют до 400 мл. pH устанавливают на уровне 5—6 (по бромкрезоловому зеленому или пурпурному) и р-р нагревают до кипения. К кипящему р-ру добавляют 50 мл 10%-ного р-ра галловой к-ты, осадок отфильтровывают, смывают обратно в стакан промывным р-ром, содержащим галловую к-ту,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 1% I, отфильтровывают через тот же фильтр, дважды промывают тем же р-ром и 1 раз р-ром без I. После прокаливании осадка определяют сумму окислов. Определению мешают Sn, Sb (осаждающиеся количественно) и W (осаждающийся частично). Sb осаждают  $\text{H}_2\text{S}$  из оксалатного р-ра. Sn открывают пробой Мейсснера и в случае его обнаружения вносят поправку (окислы растворяют в р-ре винной к-ты и осаждают Sn при помощи  $\text{H}_2\text{S}$ ). W в обычной конц-ии (< 2,25%) не мешает. М. П. 71984.

**Полярографическое исследование электродных реакций восстановления ниобия и титана из сернокислых растворов.** Крылов Е. И., Коледатова В. С., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 2, 144—148

При катодном восстановлении Nb и Ti из сернокис-

лых р-ров на капельном Hg-электроде получаются отчетливо выраженные волны, соответствующие, вероятно, электрохим. процессам:  $\text{Nb}(5+) + 2e \rightarrow \text{Nb}(3+) + \text{Nb}(3+) + e \rightarrow \text{Nb}(2+)$ ;  $E_{1/2} = -1,05$  в,  $\text{Ti}(4+) + e \rightarrow \text{Ti}(3+)$ ;  $\text{Ti}(3+) + e \rightarrow \text{Ti}(2+)$ ;  $E_{1/2} = -0,54$  в. Анализ прямых, выражающих зависимость  $E$  от  $\lg [i/(i_d - i)]$  показывает, что восстановление Nb(5+) и Ti(4+) из сернокислых р-ров, содержащих свободную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , протекает необратимо, так как угловые коэфф., построенные по опытным данным, отличаются от теоретич. величин, рассчитанных из ур-ния полярографич. волны. Величина и направление сдвига  $E_{1/2}$  Nb(5+) и Ti(4+) с повышением т-ры также свидетельствуют о необратимости процессов восстановления сернокислых р-ров этих ионов на капельном Hg-электрод. Измерения производили на микрополярографе Гейровского при  $20 \pm 0,1^\circ$  с 53 мМ р-ром Nb(5+) в 70%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 57 мМ Ti(4+) в 66%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащими ~0,0125% желатин. Чувствительность гальванометра  $4,6 \cdot 10^{-9}$  А/мм. Для удаления растворенного  $\text{O}_2$  через р-р пропускали 15 мин.  $\text{H}_2$ . А. Р. 71985.

**Определение ниобия в присутствии тантала, молибдена, вольфрама, титана и других компонентов нержавеющей сталей.** Виварелли (Determinazione del niobio accanto al tantalio, molibdeno, wolframio, titanio ed agli altri componenti degli acciai inossidabili. Vivarelli S.), Chimica e industria, 1955, 37, № 13, 1026—1028 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Навеску стали 0,5—2 г в зависимости от содержания Nb в виде мелкой стружки обрабатывают 20—60 мл 60—70%-ной  $\text{HClO}_4$ , осторожно нагревая до полного разложения. Охлаждают, добавляют 50 мл воды, дважды центрифугируют, заменяя прозрачную жидкость водой, подкисленной  $\text{HClO}_4$ , и в третий раз — водой. Удаляют липлеткой большую часть жидкости и добавляют несколько капель  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 2—3 мл 4%-ного р-ра NaOH при перемешивании и нагревании для лучшего растворения. Затем разбавляют до 10 мл, полностью удаляют  $\text{H}_2\text{O}_2$ , насыщают газообразным HCl и разбавляют р-р до 25 мл, добавляя 5 мл этиленгликоля и конц. HCl. Р-р переносят в ячейку полярографа и снимают полярограмму от 0 до -0,395 в с Hg-анодом. Для построения калибровочных кривых сплавляют  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , растворяют плав в воде и насыщают р-р HCl. М. П. 71986.

**Методы определения молибдена в почве и растениях.** Первис, Питерсон (Methods of soil and plant analyses for molybdenum. Purvis E. R., Peterson N. K.), Soil Sci., 1956, 81, № 3, 223—228, 243—258 (англ.)

Обзор. Библ. 392 назв.

Б. Т.

**Колориметрическое определение молибдена в сталях, содержащих вольфрам.** Рангелл, Бернам, Кюммел, Перкинс (Colorimetric determination of molybdenum in tungsten-bearing steels. Wrangell Lewis J., Bernam Edward C., Kuemmel Donald F., Perkins Origen), Analyst Chem., 1955, 27, № 12, 1966—1970 (англ.)

К 0,05 или 0,10 г пробы, содержащей соответственно 1,4—2,8% Мо или 0—1,4% Мо, приливают 5 мл смеси к-т (100 мл  $\text{HNO}_3$  + 100 мл HCl разбавляют до 300 мл), подогревают до начала растворения (при необходимости приливают несколько мл HCl), после растворения добавляют 5 мл смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1), кипятят до сиропообразной консистенции (появляются пары  $\text{SO}_3$  и зеленая окраска  $\text{Cr}(3+)$ ), нагревают еще 3 мин. и охлаждают; при < 2,8% Мо р-р вносят в колбу емк. 100 мл с ~50 мл воды и приливают реактивы; при > 2,80% Мо р-р пробы вносят в колбу емк. 100 мл, разбавляют до метки, перемешивают, к 10 мл полученного р-ра добавляют 9 мл р-ра  $\text{Fe}^{2+}$  (растворяют 25 г

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 200 мл воды с 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляют 8 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , нагревают до удаления  $\text{O}_2$ , охлаждают и разбавляют до 500 мл, 4 мл смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$  (1:1) и разбавляют до ~ 50 мл; в обоих случаях приливают 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), охлаждают до 18–20° и при помешивании приливают последовательно 15 мл моно-*n*-бутилового эфира этиленгликоля, 5 мл р-ра  $\text{KSCN}$  (растворяют 25 г  $\text{KSCN}$  в 300 мл воды, разбавляют до 500 мл, фильтруют и прибавляют несколько капель  $\text{CHCl}_3$ ), 5 мл р-ра  $\text{SnCl}_2$  (растворяют 175 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 125 мл конц.  $\text{HCl}$  при 40–50°, охлаждают, приливают 125 мл воды, разбавляют до 500 мл р-ром  $\text{HCl}$  (1:1) и прибавляют 1–3 г металла.  $\text{Sn}$ ), немедленно разбавляют до 100 мл и через 15 мин. измеряют пропускание (а) при ~ 525 мк; для введения поправки на  $\text{Cr}$  строят калибровочные кривые следующими методами: А) к р-рам образцов стали, не содержащей  $\text{Cr}$ , прибавляют измеренные кол-ва  $\text{Cr}_2\text{O}_3^{2-}$ , получают окрашенные р-ры и строят кривую процент пропускания — процент  $\text{Cr}$  (нулевой р-р — р-р образца стали, не содержащей  $\text{Cr}$ ); В) к р-рам образцов стали, не содержащей  $\text{Mo}$ , прибавляют переменные кол-ва  $\text{Mo}$  и  $\text{Cr}$ , получают окрашенные р-ры и строят кривую процент пропускания (с) — процент  $\text{Mo}$  (процент  $\text{Cr}$ ); уточненный процент пропускания  $\text{Mo} = a/100/a$  (1); логарифм полученных величин откладывают против процента  $\text{Mo}$ . Зная  $a$  для анализируемой стали, по кривой, полученной способом В, находят процент  $\text{Cr}$ , зная последний, по кривой, построенной способом А, находят  $a$ , вычисляют  $s$  по ур-нию (1) и находят по кривой логарифм уточненного процента пропускания процент  $\text{Mo}$ .  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{V}$  не мешают; метод дает удовлетворительные результаты при  $\leq 9\%$   $\text{Mo}$ ,  $\leq 18\%$   $\text{W}$ ,  $\leq 19\%$   $\text{Cr}$  и  $\leq 5\%$   $\text{Co}$  ( $\pm 0,03\%$  от истинного кол-ва  $\text{Mo}$ ); одно определение продолжается ~ 1 час. А. З.

**71988. Быстрое определение молибдена в ферромолибдене методом с сульфатом меди.** Сайто (硫酸銅標準液によるフェロモリブデン中のモリブデンの迅速定量法・齋藤謙), 分析化学, Бунсёки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 3, 153–156 (япон.; рез. англ.)

Подкисленный р-р, содержащий  $\text{Mo}$ , ~ 6н. по  $\text{HCl}$ , обрабатывают небольшим кол-вом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с индикатором сафранином, восстанавливают  $\text{Mo}$  до  $\text{Mo}(3+)$  и титруют 0,1 н.  $\text{CuSO}_4$  для перевода  $\text{Mo}$  в  $\text{Mo}(5+)$  ( $\text{Cu}^{2+}$  переходит в  $\text{Cu}^+$ ). 1 избыточная капля р-ра  $\text{CuSO}_4$  вызывает пурпурное окрасивание. Исследовано влияние применяемой к-ты, ее конц-ии, кол-ва индикатора и присутствующих ионов. Для быстрого определения  $\text{Mo}$  в ферромолибдене пробу разлагают  $\text{HNO}_3$ , нагревали с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до белых паров и затем определяют  $\text{Mo}$ , как указано выше. Метод дает возможность определить  $\text{Mo}$  без предварительного удаления  $\text{Fe}$  за 50–60 мин. М. П.

**71989. Хроматографическое разделение молибдена и рения.** Рябчиков Д. И., Лазарев А. И., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, 7 (10), 41–63. См. РЖХим, 1954, 34655.

**71990. Разделение трех-, четырех- и шестивалентного плутония хроматографией на бумаге.** Кауан, Форман (The separation of the tri-, tetra- and hexavalent states of Plutonium by Paper Chromatography. Cowan Margaret R., Foreman J. K.), Chemistry and Industry, 1954, № 52, 1583–1585 (англ.)

Наносят  $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$  мл р-ра  $\text{Pu}$  разных валентностей в минер. к-те вдоль исходной линии на полосе бумаги ватман № 1 шириной 2,54 см, сушат на воздухе и проявляют в нисходящем потоке. Для разделения  $\text{Pu}(4+)$  и  $\text{Pu}(6+)$  проявляют  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , насыщ. 3 н.  $\text{HCl}$  ( $R_F$  соответственно 0,09 и 0,31) или  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , насыщ. 4 н.  $\text{HCl}$  ( $R_F = 0,01; 0,17$ ). При разделении

$\text{Pu}(3+)$  и  $\text{Pu}(4+)$  пользуются смесями этилацетата с 9 н. или 11 н.  $\text{HCl}$ ; для  $\text{Pu}(3+)$   $R_F$  увеличивается, а для  $\text{Pu}(4+)$  уменьшается с ростом кислотности. Для обнаружения полос на хроматограмме ее обрабатывают р-ром  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  либо промеряют распределение  $\alpha$ -активности счетчиком или радиоавтографич. методом. При колич. определениях экстрагируют нужные участки хроматограммы разб.  $\text{HNO}_3$  и измеряют активность экстрактов. Показано, что при высушивании и проявлении хроматограммы валентность  $\text{Pu}$  не меняется. Хроматографич. метод пригоден для малых кол-в р-ров или для разб. р-ров, когда спектрофотометрич. определение валентностей  $\text{Pu}$  невозможно. И. С.

**71991. Радиохимическое выделение актиния и продуктов его распада при помощи сернокислого свинца.** Роджерс, Уотроус (Radiochemical separation of actinium and its daughters by means of lead sulfate. Rogers N. E., Watrous R. M.), Analyst. Chem., 1955, 27, № 12, 2009–2012 (англ.)

Описан метод выделения  $\text{Ac}^{227}$  и продуктов его распада из мочи крыс на осажденном  $\text{PbSO}_4$ . К 3-суточной порции мочи крыс (~ 120 мл) добавляют 60 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и выпаривают досуха. К остатку солей приливают 10–15 мл разб.  $\text{HNO}_3$  и вновь выпаривают досуха, растворяют остаток в 100 мл 0,1 н.  $\text{HNO}_3$  и добавляют 3 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Р-р нагревают до 75° и добавляют по каплям р-р 100 мг  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (0,5 мл р-ра, приготовленного растворением 32 г  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в 100 мл воды). Перемешивают 30 мин. при 75°, разбавляют до 100 мл и оставляют при 60–65° на 4 часа или на ~ 18 час. Охлажд. до 18–20° смесь центрифугируют до получения прозрачной жидкости. Осадок  $\text{PbSO}_4$ , содержащий  $\text{Ac}^{227}$  и продукты его распада, растворяют при нагревании в 15 мл конц.  $\text{HCl}$ , выпаривают досуха и вновь растворяют в разб.  $\text{HCl}$  (общий объем р-ра ~ 50 мл); добавляют разб.  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 3,0–3,5 и через нагретый почти до кипения р-р пропускают  $\text{H}_2\text{S}$  до насыщения; добавляют 50 мл воды и вновь пропускают  $\text{H}_2\text{S}$  до получения прозрачного р-ра и оседания  $\text{PbS}$ . Отцентрифугированный осадок  $\text{PbS}$  растворяют в горячей конц.  $\text{HCl}$ , выпаривают досуха, вновь растворяют осадок в разб.  $\text{HCl}$  и устанавливают необходимое значение pH. Р-р упаривают до 2–3 мл, разбавляют до определенного объема и измеряют активность. Описанным методом определяют ~ 90% радиоактивности в моче крысы. Продолжительность анализа 8 час. М. Г.

**71992. Усовершенствованное фотоэлектрическое определение железа при помощи диметилглиоксима.** Иинума, Йосимори (ジメチルグリオキシムを用いる合金中鉄の比色定量法・飯沼弘司, 吉森孝良), 分析化学, Бунсёки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 3, 149–152 (япон.; рез. англ.)

Применение  $\text{VOSO}_4$  и  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  как восстановителя при колориметрич. определении  $\text{Fe}$  с диметилглиоксимом увеличивает светопоглощение и создает стабильность окраски в течение > 1 часа. К р-ру, содержащему 50–200 γ  $\text{Fe}$ , добавляют 5 мл 10%-ного р-ра  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , нагревают 5 мин. при 60–80°, охлаждают, добавляют по 3–4 мл 40%-ного р-ра тартрата  $\text{K}$  и  $\text{Na}$  и 1%-ного спирт. р-ра диметилглиоксима, 2 мл 0,02 н.  $\text{VOSO}_4$ , подщелачивают 8 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , разбавляют до 100 мл и через 15 мин. колориметрируют. Присутствие 0,2 мг  $\text{Co}$ , 0,5 мг  $\text{Pb}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Cr}$ , 1 мг  $\text{Sn}$ , 10 мг  $\text{Mg}$  и  $\text{Sb}$ , 20 мг  $\text{Ti}$ , 50 мг  $\text{Al}$  и  $\leq 100$  мг  $\text{Zn}$  не мешает. Мешает  $\text{Cu}$ , но ее можно удалить встряхиванием с жидкой амальгамой  $\text{Zn}$ . Описанный метод дает удовлетворительные результаты при анализе сплавов. М. П.

**71993. Определение металлического железа в железных катализаторах, содержащих железо в двух- и трехвалентной форме.** Мурата, Касаока (粉末鉄觸媒中の金属鉄の定量法・村田義夫, 笠岡成光), 分



析化学, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 3, 150—159 (япон.; рез. англ.)

При проверке методов, применяемых для определения металлич. Fe, выяснено, что вне зависимости от соотношения между кол-вом Fe и его окислов правильные результаты получают при растворении пробы при нагревании до 95° в течение 10—20 мин. с 10-кратным кол-вом  $HgCl_2$  (4—5%-ный водн. р-р). При экспресс-методе атмосферы  $N_2$  или  $CO_2$  не создают. Растворяется только металлич. Fe, окислы остаются в осадке. При использовании метода с  $CuSO_4$  растворимость окислов зависит от содержания в них FeO и от избытка  $CuSO_4$ ; последняя реагирует не только с Fe, но и с его оксидами; поэтому результаты завышены. М. П.

**71994. Спектрографическое определение никеля и ванадия в каталитических озолоненных продуктах нефти.** Мак-Эвой, Милликен, Жюльер (Spectrographic determination of nickel and vanadium in petroleum products by catalytic ashing. McEvoy James E., Milliken Thomas H., Juliard André L.), Analyst Chem., 1955, 27, № 12, 1869—1872 (англ.)

Ni и V определяют в пределах конц-ий 1—1000 γ. Эталонные готовят введением р-ров Ni и V в измельченный катализатор, содержащий 87%  $SiO_2$  и 13%  $Al_2O_3$ . Перемешанный, высушенный и растертый порошок смешивают в отношении 1:2 с измельченной в течение 48 час. в шаровой мельнице смесью из обезвоженной и прокаленной окиси хрома и графита при их соотношении 5:1 (I). Эталонные порошки прессуют в таблетки диам. 1,6 мм при общем давл. 1200 кг. Нефть перемешивают и тяжелые сорта подогревают до 70°. К 2 г катализатора, нагретого до 250° и увлажненного несколькими каплями конц.  $HNO_3$ , добавляют по каплям при непрерывном перемешивании 30—100 мл нефти. После кокования остаток помещают на 2 часа в печь при 600°. Охлажденный и растертый порошок смешивают с I и прессуют в таблетки. Спектры возбуждают дугой постоянного тока между графитовыми электродами диам. 6,1 мм. В кратер нижнего электрода диам. и глубиной 4,8 мм вводят таблетку. Сила тока 12 а. Спектры фотографируют без обжига на спектрографе с дифракционной решеткой. Градуировочные графики строят в координатах  $lg I_{M/I_{Cr}} - lg C$ . Аналитич. пары линий для разных областей конц-ий: V 3184—Cr 3445,6; V 3185,4—Cr 2967,6; V 3183,4—Cr 2967,6; V 3184,0—Cr 2967,6; Ni 3414,8—Cr 3445,6; Ni 3446,3—Cr 3445,6; Ni 3472,6—Cr 3445,6 А. Воспроизводимость двух определений  $\sim \pm 5\%$ . Т. Г.

**71995. Определение гидразина и аммиака в воздухе.** Мак-Кеннис, Уиткин (Determination of hydrazine and ammonia in air. McKennis Herbert, Jr., Witkin Lloyd B.), Arch. Industr. Health, 1955, 12, № 5, 511—514 (англ.)

Количественное разделение  $NH_3$  и  $N_2H_4$  основано на разности в давлении паров их водн. р-ров. Для отбора пробы воздуха через пробирку прибора Ван Слайка—Каллина ( $28 \times 200$  мм), снабженную барботером с 20 мл 0,1 н.  $H_2SO_4$ , пропускают воздух со скоростью  $\sim 50$  л/мин. Аликвотную порцию кислого р-ра (5—10 мл,  $\sim 50$  γ  $NH_3$ ) переводят в первую пробирку прибора, добавляют 10 мл насыщ. р-ра  $K_2CO_3$  (или 10%-ного р-ра NaOH) и последовательно соединяют эти пробирку с ловушкой и с пробиркой с 20 мл 0,1 н.  $H_2SO_4$ . Струей  $N_2$  вытесняют количественно  $NH_3$  в пробирку с к-той, откуда аликвотную порцию (10 мл) переводят в пробирку с 2 каплями р-ра камеди (Hawk P. B. и др., Practical Physiological Chemistry. Ed. 13, New York, The Blakiston Co., Inc., 1954), добавляют 10 мл р-ра Неслера и через 10 мин. колориметрируют в фотоэлектрич. колориметре Клетта-Саммерсона с зеленым фильтром 54. Для определения  $N_2H_4$  берут или аликвотную порцию ( $\sim 1$  γ  $N_2H_4$ ) от первоначальной пробы, или от про-

бы, из которой выделен  $NH_3$ . Объем р-ра доводят до 5 мл, прибавляют 0,5 мл р-ра п-диметиламинобенальдегида (0,2 г в 5 мл 2 н.  $H_2SO_4$ ) и через 5 мин. колориметрируют в колориметре (фильтр 42). Определению  $N_2H_4$  мешает присутствие ароматич. аминов и метилгидразина.

Н. С.  
**71996. Определение следов азотной кислоты в серной кислоте.** Обертен (Dosage de traces d'acide nitrique dans l'acide sulfurique. Aubertein Paul), Mém. poudres, 1955, 37, 499—506 (франц.)

Наличие следов  $HNO_3$  в технич.  $H_2SO_4$  (I) приводит к коррозии аппаратуры. Для быстрого и точного определения  $HNO_3$  применено автоматич. устройство (АУ), принцип действия которого базируется на изученном Блаженовой (Хим. пром-сть, 1947, № 3, 9, 10) деполяризующем действии  $HNO_3$  на поляризованный Pt-катод. Аппаратура, использованная для лабораторных опытов, включает электрохим. ячейку, термометр, миллиамперметр и сухую батарею (1,5 в). Наиболее подходящей оказалась ячейка с Pt-электродами. Приведены кривые зависимости силы тока от конц-ий  $HNO_3$  (0—0,3%) в I различной конц-ии (66—71%) при различных т-рах (20—145°). Приведены также кривые, полученные при испытании АУ в мастерской при лаборатории. Сделан вывод, что АУ позволяет количественно определять  $HNO_3$  в I; необходимо работать при т-ре  $> 100^\circ$ , так как чувствительность АУ слишком низка при 18—20°; сила тока зависит от т-ры в интервале 100—145° и относительно мало зависит от конц-ии I. Д. К.

**71997. Фотометрическое определение общего содержания фосфора в сырье и удобрениях.** Риккей, Эйвенс (Photometric determination of total phosphorus in feeding stuffs and fertilizers. Rickey George F., Avens A. W.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, 38, № 4, 898—903 (англ.)

Для определения Р к анализируемой пробе 0,25—1,0 г, с содержанием  $\leq 55\%$   $P_2O_5$  или  $\leq 24\%$  Р, добавляют 20 мл конц.  $HNO_3$  (при большом содержании органич. в-в добавляют 30 мл  $HNO_3$ ) и кипятят до объема  $\sim 5$ —10 мл. Слегка охлаждают, добавляют 10 мл 70—72%-ной  $HClO_4$ , кипятят до обесцвечивания р-ра и выпаривают до белых паров. Охлаждают 10 мин., добавляют 50 мл воды, кипятят 10 мин. для удаления окислов азота. Охлаждают, разбавляют до 200 мл и фильтруют через ватман № 12. Аликвотную порцию 5 мл разбавляют до 50 мл. Порции стандартного р-ра Р, содержащего 0,1917 г  $KH_2PO_4$  в 1 л р-ра (3, 6, 9 и 12 мл), разбавляют до 50 мл. К стандартным анализируемым образцам и контрольной пробе (50 мл воды) добавляют по 25 мл реактива (приготовленного смешением р-ра 40 г  $(NH_4)_2MoO_4$  в 400 мл воды с р-ром 1 г  $NH_4VO_3$  в  $\sim 300$  мл воды и 200 мл конц.  $HNO_3$  и разбавлением до 1 л). Через 15 мин. измеряют пропускание при 400 мμ на спектрофотометре Бекмана или фотоэлектрич. колориметре. Метод достаточно точен и применим для серийных анализов. Б. Т.

**71998. Мешающее влияние железа при определении фосфата методом молибденовой синей.** Кайла (Iron as a disturbing factor in the determination of phosphate by the molybdenum blue method. Kaila Armi), Maataloustieteellinen aikakauskirja, 1954, 26, № 3, 159—168 (англ.; рез. фин.)

Изучена возможность устранения помех со стороны Fe при определении  $P_2O_5$  методом молибденовой сини (I) за счет изменения кол-ва восстановителя и конц-ии к-ты и молибдата (II) в реактиве. Установлено, что присутствие  $Fe^{3+}$  в р-ре может либо уменьшать, либо увеличивать интенсивность окраски I в зависимости от кол-ва  $SnCl_2$  и конц-ии к-ты и II; кол-во Р также оказывает влияние на величину погрешности. Наиболее точные результаты получены в том случае, если соотношение между кол-вом II (в мг/мл) и к-той (в н.)

в восстанавливаемом р-ре в 5 раз выше кислотности восстанавливаемого р-ра (в н.), т. е. 4 в 0,8 н. к-те, 3,5 в 0,7 н. к-те, 3 в 0,6 н. к-те. В р-рах, содержащих 50  $\gamma$ /мл Fe, повышение кол-ва р-ра  $\text{SnCl}_2$  (2,5%-ный р-р  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) с 0,25 до 2 мл повышает погрешность определения 0,1  $\gamma$ /мл Р от 0 до 30%, но снижает погрешность с 51 до 3% при конц-ии Р 1  $\gamma$ /мл. При применении варианта Труога и Мейера (Truog E., Meyer A. H., Industr. and Engung. Chem., 1929, № 1, 136) для устранения помех со стороны  $\text{Fe}^{3+}$  рекомендуется разбавлять р-р; при конц-ии Р  $\geq 0,25$   $\gamma$ /мл рекомендуется увеличивать кол-во р-ра  $\text{SnCl}_2$ . Влияние  $\text{Fe}^{2+}$  может быть устранено заменой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на смесь  $\text{HCl} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 40 - 50$   $\gamma$ /мл  $\text{Fe}^{3+}$  не мешают при общей кислотности восстанавливаемого р-ра 0,8 н. (смесь  $\text{HCl} = \text{H}_2\text{SO}_4$ ) и конц-ии П 3,2 мг/мл. Т. Л.

**71999. Определение сульфидной серы в оксидном покрытии катода.** Гончарова В. Н., Тр. Н.-и. ин-та. М-во радиотехн. пром-сти СССР, 1955, вып. 6 (26), 40—46

Метод определения  $\text{H}_2\text{S}$  по образованию тионина (Ардашева О. К., «Реферативные материалы по вопросам гигиены труда», 1944, вып. 2, 104, Горький) модифицирован для повышения точности и сокращения времени анализа. Для определения сульфидной S помещают катод в сосуд, одна из отводных трубок которого соединена с баллоном с  $\text{N}_2$ , вторая с двумя последовательно расположенными пробирками с 7—8 мл 0,01н.  $\text{NaOH}$  и третья — с бюреткой с 25%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , которую добавляют в сосуд по каплям, в колбе, достаточном для смачивания катода. Образующийся  $\text{H}_2\text{S}$  поглощается в пробирках р-ром  $\text{NaOH}$ . Для вытеснения из сосуда  $\text{H}_2\text{S}$  пропускают 10 мин.  $\text{N}_2$  (1—2 пузырька в сек.); р-р из пробирок переводят в колбу, добавляют по 5 капель разб.  $\text{HCl}$  (1:4) и реактива (10 мл 2,5%-ного р-ра хлоргидрата *n*-фенилендиамина, 15 мл 6н.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и 25 мл воды). Через 20 мин. добавляют 5 капель 5%-ного р-ра  $\text{FeCl}_3$ , перемешивают и 30 сек. нагревают на водяной бане при 80—90°. Охлаждают, разбавляют до 25 мл, взбалтывают и фотометрируют в 50-мл кювете со светофильтром 570 м $\mu$  при освещении ртутно-кварцевой лампой СВД мощностью 120 вт. В качестве р-ра сравнения применяют р-р контрольного опыта и по калибровочной кривой определяют кол-во  $\text{H}_2\text{S}$  в оксидном покрытии катода. Чувствительность метода соответствует 0,02  $\gamma$ /мл  $\text{H}_2\text{S}$ ; относительная погрешность  $\pm 10\%$ . Т. Б.

**72000. Удаление фтор-ионов из водных растворов действием окиси магния.** Бартлет, Чарпман (The removal of fluoride ion from aqueous solution by magnesium oxide. Bartlett John C., Chapman Ross A.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 10, 1629—1630 (англ.). Показано, что удаление  $\text{F}^-$  из водн. р-ров действием  $\text{MgO}$  (РЖХим, 1956, 10552) улучшается при предварительном подкислении р-ра. Из горячего р-ра 20 мг  $\text{F}^-$  (в виде  $\text{NaF}$ ) в 100 мл с начальным значением pH 1,7 действием 100 мг  $\text{MgO}$  извлечено 94%  $\text{F}^-$ . Дебаграммы осадков показали, что осадки представляют собой смесь  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{MgF}_2$ ; линии, соответствующие какому-либо новому соединению, отсутствуют. И. Р.

**72001. Определение иодной кислоты в присутствии иодноватой кислоты.** Хара (沃素酸と共存する過沃素酸の定量・原重雄), 分析化学, Бунсэки какагу, Japen Analyst, 1956, 5, № 3, 163—164 (япон.; рез. англ.). Для определения  $\text{HIO}_4$  в присутствии  $\text{HIO}_3$  добавляют  $\text{MnSO}_4$  и титруют полученную  $\text{HMnO}_4$  сульфатом ванадила. Для анализа берут 80 мл пробы, подкисляют до  $> 10$ н. по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и затем титруют р-ром  $\text{VOSO}_4$ .  $\text{HIO}_3$  не мешает. М. П.

**72002. Применение спектрометра с прямым отсчетом в производстве магния.** Сауэр (Direct reading spectrometer speeds magnesium production. Sauer

C. A.), Iron Age, 1955, 175, № 24, 87—89 (англ.)

Применение спектрометра с прямым отсчетом дает возможность вести контроль в процессе плавки. Образец расплавленного металла засасывают в стеклянную трубку (диам.  $\sim 5$  мм, длиной 90 мм), полученную отливку обтачивают в лаборатории, укрепляют в зажимах спектрометра и анализ осуществляют автоматически. Параллельно ведут 2 определения; по среднему значению вычисляют кол-во необходимых присадок и после их введения в сплав готовят контрольный образец. Спектрометр установлен в помещении с т-рой  $24,4 \pm 1^\circ$  и относительной влажностью  $45 \pm 5\%$ . Для максим. оптич. стабильности т-ра внутри кожуха спектрометра поддерживается на  $4,4^\circ$  выше т-ры помещения. Для точной регулировки применяют монитор, служащий для измерения положения спектральных полос с точностью в 1—2  $\mu$ , состоящий из небольшой кварцевой пластинки, монтированной спереди щели для Zn при 4810 Å. Кварцевую пластинку поворачивают на требуемый угол при помощи мотора. Ширина полосы Zn составляет 100  $\mu$ , ширина щели 200  $\mu$ . При точной центровке полосы, расстояние между краями полосы и краями щели составляет 50  $\mu$ . Для осуществления измерения подвергают экспозиции образец, содержащий легко измеримое кол-во Zn, и производят отсчет. Толщину пластинки и угол вращения выбирают таким образом, чтобы полоса Zn сместилась на 100  $\mu$ . В этом положении излучение за счет только 50  $\mu$  полосы поступает на фотозащитный элемент. Полученный отсчет соответствует 1/2 наблюдаемого при расположении пластинки перпендикулярно полосе. Отсчет, соответствующий  $>$  или  $<$  1/2 исходного значения, указывает на смещение полос от центра щели. Для вычисления степени смещения вращают небольшое зеркальце, расположенное между входной щелью и дифракционной решеткой. Смещение положения входной щели соответствует смещению спектральных полос в противоположном направлении. Т. Л.

**72003. Определение состава растворов ацетата свинца.** Вавринец (Az ólomecet oldatok összetételének meghatározása. Vavrinecz Gábor), Cukoripar, 1955, 3, № 10, 198—199 (венг.)

Pb определяют осаждением  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из разб. р-ра (по весу осадка). Для определения PbO фильтрат титруют в присутствии индикатора тимолового синего, хлорфенолового красного, крезолового красного. Приведена таблица зависимости плотности р-ров х. ч.  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  от их конц-ии. Г. Ю.

**72004. Микрогазометрическое определение воды в гидратированных солях.** Сиротенко (Micro-gasometric determination of water in hydrated salts. Sirotenko Aleksey A.), Mikrochim. acta, 1955, № 5-6, 917—920 (англ.; рез. нем., франц.)

Газометрический метод определения  $\text{H}_2\text{O}$  с помощью  $\text{CaH}_2$  (Елищур А. Г., Ж. общ. химии, 1940, 10, 1981; Ж. прикл. химии, 1941, 14, 682; 1944, 14, 923; Завод. лаборатория, 1946, 12, 794; Биохимия, 1951, 16, 81) модифицирован введением манометрич. бюретки и спец., обогреваемого паром, реакционного сосуда. В применении к определению кристаллизационной воды в гидратированных солях метод состоит в экстракции  $\text{H}_2\text{O}$  из образца соли (8—30 мг) при т-ре  $100^\circ$  в безводн. пиридин как промежуточную среду с последующим приведением во взаимодействие в этой среде  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{CaH}_2$  и измерении объема выделившегося  $\text{H}_2$ . Определение этим методом кристаллизационной воды в солях:  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , показало, что метод дает результаты, отличающиеся от теории на 0,3%. Метод пригоден также для определения  $\text{H}_2\text{O}$  в органич. полутвердых в-вах, сиропах и жидкостях, которые не могут быть получены в безводн. состоянии. А. Г.

**72005. Аналитическое определение следов компонентов в сточных водах цехов металлообработки. Серфасс, Мюррака** (Analytical determination of trace constituents in metal finishing effluents, Serfass E. J., Murraka R. F.), Plating, 1956, 43, № 4, 500—501 (англ.)

Для определения  $\text{SO}_4^{2-}$  к 100 мл пробы добавляют 10 капель р-ра фенолфталеина, подкисляют  $\text{HNO}_3$  (1:1), кипятят 5 мин., добавляют 1%-ный р-р NaOH до щел. р-ции, осаждают 2%-ным  $\text{AgNO}_3$  (избыток 5 мл) и фильтруют через ватман № 40, собирая р-р в чашку для выпаривания. При получении объемистого осадка, фильтр и его содержимое возвращают в колбу, добавляют 25 мл воды и 5 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) и по возможности полностью растворяют осадок. Приливают несколько капель р-ра фенолфталеина и 20%-ный р-р NaOH до слабощел. р-ции, фильтруют как было указано выше, промывают осадок малыми порциями воды и присоединяют промывные воды к фильтрату. Добавляют 10 мл конц. HCl и выпаривают досуха на водяной бане. Приливают 25 мл конц. HCl и снова выпаривают. Растворяют остаток в 25 мл воды, фильтруют и промывают фильтр водой. К р-ру добавляют 5 мл 20%-ного р-ра NaOH и 2—3 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , кипятят 5 мин. (или до разложения перекиси). Добавлением разб. HCl и NaOH создают бесцветный р-р (по фенолфталеину). Добавляют 25 мл  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , 0,25 г тетраоксихинона и титруют р-ром  $\text{BaCl}_2$  (1 мл эквивалентен 0,5 мг  $\text{SO}_4^{2-}$ ) до перехода желтой окраски в красную. Вносят поправку на контрольный опыт. При известном составе исследуемого р-ра (отсутствие  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SCN}^-$ , органич. соединений и т. д.) анализ может быть упрощен. Предел чувствительности 100 γ  $\text{SO}_4^{2-}$ . М. П.

**72006. Анализ четверной системы из солей, находящихся в состоянии равновесия. Блоч, Молина** (Análisis de un sistema cuaternario de cuatro sales recíprocas, Bloch J. S., Molina J.), Afinidad, 1955, 32, № 149—150, 91—97 (исп.)

Навеску (10 г) смеси сухих солей растворяют, определяют в аликвотных частях  $\text{Cl}^-$  (титрование  $\text{AgNO}_3$ ) и  $\text{K}^+$  (в форме  $\text{KClO}_4$ ). Результаты представляют двумя числами:  $Z$  (кол-во р-ра  $\text{AgNO}_3$  в мл из расчета на 1 г смеси) и  $W$  (кол-во  $\text{KClO}_4$  на 1 г смеси).  $Z$  и  $W$  связаны с мол. весами компонентов и их молярными долями следующими ур-ниями:  $1000 - 58,45 Z = 1000 y + 26,55 Zy + 16,1 Zx$ ;  $58,45 W - 138,55 x - 26,55 Wy - 16,1 Wx$ , где  $x$  — молярная доля  $\text{K}^+$ ,  $y$  — молярная доля  $\text{NO}_3^-$ . Для определения остальных параметров т. е.  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Na}^+$  пользуются номограммой, построенной на основе диаграммы Иенке с преобразованием декартовой системы координат в тангенциальную. Г. Л.

**72007. О пригодности различных растворов хлоридов одновалентной меди для абсорбции окиси углерода при анализе газов на аппарате Орса. Мертенс** (Über die Eignung verschiedener Kupfer-I-chloridlösungen zur Kohlenoxydabsorption bei der Orsatanalyse, Mertens Hans), Gas- und Wasserfach, 1954, 95, № 3, 79—83 (нем.)

**72008. Определение неорганических составных частей в солях варминового синего Б. Хуан Юань-хун** (安安藍 B 鹽中抗碱離分析·黃元鴻), 染化, Жаньхуа, 1953, № 11 (89), 17—22 (кит.)

Описаны методы определения Mg, Zn при помощи 8-оксихинолина, а также Fe, ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . А. Б.

**72009. Руководящие указания по гранулометрическому анализу пыли методом седиментации по Андреасену. Йос** (Richtlinien für die Bestimmung der Körnungskennlinien von Stäuben durch die Sedimentationsanalyse nach Andreasen, J. O. Ernst), Staub, 1954, № 35, 18—34 (нем.)

Приведены рекомендации: 1) по порядку отбора проб пыли, 2) по определению уд. веса пыли в пикнометре, 3) по установлению начальной конц-ии пыли в жидкости (во избежание флоккуляции при взбалтывании смеси пыли с жидкостью) и проведении испытания на флоккуляцию пыли в жидкости, 4) по определению динамич. вязкости жидкости в вискозиметре Хеллера, 5) по способу взбалтывания смеси пыли с жидкостью в седиментационном аппарате-пипетке Андреасена, 6) по порядку отбора проб из пипетки и 7) по выпариванию жидкости из отобранных из пипетки проб. Обсуждены возможные погрешности седиментационного анализа, возникающие при негомог. составе пыли и присутствии частиц в-в с различным уд. весом и различным интервалом тонины для частиц различных в-в. На основании проведенных работ показано, что седиментационный гранулометрич. анализ по Андреасену может дать существенные отклонения от фактич. гранулометрич. состава, если уд. веса в-в, образующих пыль, сильно отличаются друг от друга и если частицы, принадлежащие отдельным в-вам, охватывают не весь интервал тонины пыли, а лишь отдельные участки этого интервала. Е. Х.

**72010. Распределение размеров частиц и числа частиц в единице массы некоторых флуоресцирующих порошков. Росинский, Гласс, Мак-Калли** (Particle size distribution and number of particles per unit mass of some fluorescent powders, Rosinski Jan, Glaess Harvey E., McCully C. Rolland), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part I, 486—490 (англ.)

Для определения размеров и числа частиц флуоресцирующих порошков предложен новый метод разбавления, основанный на приготовлении разб. суспензий порошков и их последующем микроскопич. исследовании. Если известно распределение частиц в образце, то для определения их числа можно использовать быстрый фотометрич. метод. Этот метод основан на линейной зависимости между интенсивностью света флуоресценции и числом определяемых частиц. Н. П.

**72011 К. Полевые методы химического анализа. Пев.** с русс. Попов (Polowe metody analizy chemicznej, Popow M. A. Tlum. z ros. Warszawa, Wydawn. Geol., 1955, 140 s., ill., 9.60 zł.) (польск.)

**72012 П. Метод открытия цианидов. Фалков, Унтен, Геауф** (Method for detecting cyanide, Falkof Melvin M., Witten Benjamin, Gehauf Bernard), Пат. США 2678260, 11.05.54 (англ.)

Патентуется метод открытия цианидов шел. металлов и HCN в р-рах, заключающийся в добавлении р-ра  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; р-ра хлорамина, не содержащего S органич. соединения, имеющего пиридиновое ядро, и 1-фенил-3-метил-5-пиразолина. При наличии  $\text{CN}^-$  р-р окрашивается в розовый, а затем в синий цвет. Б. З.

См. также: Определение трития 71087. Колич. определение Rb и Sr в метеоритах 71436. Выделение ионов F 71506. Определение Cu и Br в крови 20765Bx, 20766Bx. Др. вопр. 71504; 20725Bx, 20767Bx, 20768Bx, 20788Bx

## АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**72013. Эталон в органическом анализе, его выбор при микроопределении углерода и водорода. Мулантс** (La substance étalon dans l'analyse organique. Son choix dans la (micro) détermination du carbone et de l'hydrogène, Moelants L. J.), Ind. chim. belge, 1956, 21, № 3, 207—220 (франц.; рез. флам., нем., англ.)

Рассмотрен вопрос о выборе эталона (Э) при стандартизации методов микроопределения C и H в органич. в-вах. Предложено 5 критериев для руководства при выборе: 1) Э по составу, строению и основным



физ.-хим. свойствам должен быть максимально сходным с анализируемым в-вом; 2) Э должен быть гомогенным; 3) состав и чистота Э должны устанавливаться независимыми друг от друга методами; 4) Э должен быть стабильным, не изменяться в условиях хранения и не представлять затруднений в обращении; 5) Э должен быть доступным. Согласно 1-му критерию, органич. в-ва могут быть классифицированы по двум признакам: а) по большей или меньшей трудности сжигания, б) по наличию функциональных групп. На основании 1-го (основного) критерия, с учетом остальных четырех, все Э разделены на 8 групп: 1) органич. соединения, содержащие только С и Н; 2) только С, Н и О; 3) только С, Н, N и С, Н, N, O; 4) С, Н, S; С, Н, N, S; С, Н, N, O, S; в эту же группу входят органич. соединения Se, Te; 5) галондопроизводные; 6) органич. соединения Р, As, Sb, Bi, Si; 7) органич. соединения, не упомянутые в предыдущих группах; 8) высокомолекулярные соединения. Даны характеристики каждой группы с точки зрения поведения в-ва при сжигании. Для первых 7 групп рекомендованы Э с указанием их ф-лы, т-ры плавления, мол. веса, процентного содержания входящих элементов; для азотсодержащих соединений приведен процент образующихся окислов N. Предложенные критерии позволили весьма сильно сократить число Э и дополнить списки, предложенные микрохим. группой Британского о-ва и Национального бюро стандартов США.

**72014. Полумикроопределение углерода и водорода методом быстрого сжигания. Инграм, Лонсдейл** (The semi-microdetermination of carbon and hydrogen by the rapid combustion procedure. Ingram G., Lonsdale M.), Chemistry and Industry, 1956, № 15, 276 (англ.)

Сжигание полумикропроб значительно ускоряется при более быстрой подаче  $O_2$  (150 мл/мин вместо 50 мл/мин). Погрешность метода  $\pm 0,1\%$ . При микропробах испарение должно продолжаться 4—5 мин., период удаления паров 5 мин.; для полумикропроб испарение длится соответственно 10 мин. и 5 мин. Продукты окисления галогенов и S количественно задерживаются нагретым Ag в трубке для сжигания; объем  $MnO_2$  увеличивают для полного поглощения окислов азота, перед трубками для поглощения  $CO_2$  включают дополнительную поглотительную трубку с  $K_2CrO_4$ . Метод рекомендуется применять только при анализе полумикропроб.

**72015. Надежный дистилляционный аппарат для микроаналитического определения азота по Кьельдалю. Шёнигер, Хак** (Ein bewährtes Destillationsgerät für die mikroanalytische Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Schöniger W., Haack A.), Mikrochim. acta, 1956, № 9, 1369—1372 (нем.; рез. англ., франц.)

Описываемый прибор состоит из литровой круглодонной играющей роль парообразователя колбы и соединенной с помощью отводной трубки с цельнопаянным стеклянным дистилляционным аппаратом, снабженным холодильником. Дистилляционный аппарат окружен кожухом, через который непосредственно поступает пар, нагревающий анализируемую пробу. Внизу кожух имеет отвод, через который сливают конденсат. Сверху в аппарат введен кончик делительной воронки, через который поступает не только анализируемое в-во, но и водяной пар из кожуха. Через каплеуловитель аппарат соединен с холодильником. Прибор пригоден не только для микроопределения азота по Кьельдалю, но и для таких других определений, при которых продукт р-ции должен быть количественно выделен дистилляцией с водяным паром.

**72016. Определение азота оксимов. Ямада** (The determination of oxime nitrogen. Yamada Toshiro), Acta chem. scand., 1955, 9, № 2, 349—351 (англ.)

Метод определения оксимов (I) заключается в гидролитич. отщеплении (в кислой среде) от них  $NH_2OH$  с последующим колориметрич. его определением (Csáky T. Z., Acta chem. scand., 1948, 2, 450). Метод отличается от других способов тем, что освобождающаяся после гидролиза I кетокислота, мешающая определению  $NH_2OH$ , удаляется в форме 2,4-динитрофенилгидразона. Точность определения I пировиноградной,  $\alpha$ -кетоглутаровой, уксусной к-т и глюкозы  $\geq 95\%$ . Пировиноградная,  $\alpha$ -кетоглутаровая и аскорбиновая к-ты не мешают определению I пировиноградной к-ты. При наличии в испытуемой пробе  $NO_2^-$  его предварительно удаляют обработкой  $CO(NH_2)_2$  в кислой среде.

**72017. Определение азота в нитросоединениях и оксидах методом расщепления иодноватой кислотой. Охаси** (Determination of nitrogen in nitro and oxime compounds by the iodic acid decomposition method. Ohashi Shigeru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 8, 537—541 (англ.)

Описанный ранее метод определения N в органич. соединениях (РЖХим, 1956, 10149) использован для определения N в азотсодержащих соединениях и оксидах. Навеску 10—30 мг исследуемого в-ва (объем образующихся  $N_2$  1—5 мл) вносят в реакционный сосуд, добавляют 1—1,5 мл ацетона и к р-ру добавляют 50—60 мг металлич. Fe в порошок и 1 мл 6 н.  $H_2SO_4$ , смесь нагревают на водяной бане. При этом нитросоединения или оксиды восстанавливаются до соответствующих аминов, а избыток Fe растворяется в  $H_2SO_4$ . Продолжительным нагреванием на водяной бане удаляют весь ацетон и часть воды. К концу нагревания Fe почти полностью растворяется. После охлаждения сосуда добавляют 3—5 мл конц.  $H_3PO_4$  и  $KJO_3$  в кол-ве, в 2—3 раза превышающем теоретическое. После этого воздух вытесняют  $CO_2$  и после нагрева реакционного сосуда до 200—250° измеряют кол-во образовавшегося  $N_2$  в азотомере.

**72018. Видоизменение метода Деннштедта для анализа органических соединений с высоким содержанием азота. Перпар, Прус, Тишлер** (Prispevek k študiju uporabnosti Dennstedtove metode za sežig organskih spojin z visoko vsebnostjo dušika. Perpar M., Prus N., Tišler M.), Creat. chem. acta, 1956, 28, № 1, 53—56 (хорв.; рез. англ.)

Модифицированный метод Деннштедта для определения C и N в органич. соединениях с высоким содержанием N состоит в колич. восстановлении окислов азота в двух поглотительных трубках, содержащих фосфат гидроксилamina и помещенных между трубками для поглощения воды и  $CO_2$ .

**72019. Новые методы количественного определения галогенов и одновременного определения серы и галогенов в органических веществах. Сообщение 3. Федосеев П. Н., Ивашева Н. П., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 2, 233—236 (рез. англ.)**

Навеску органич. галогенсодержащего в-ва, помещенную на дно пробирки, смешивают с небольшим кол-вом порошкообразного Mg и насыпают его сверху до пробки (высота слоя 12—15 см). Закрытую пробкой с газотводной трубкой пробирку помещают в электронагреватель (Федосеев П. Н., Ивашева Н. П., Ж. аналит. химии, 1952, 7, № 2, 113—117) или нагревают газовыми горелками с насадками при 550—560° 20—25 мин., начиная с наиболее удаленной от навески части. Остывшую пробирку разбивают, переносят в стакан, собирают в него промывные воды, добавляют 25—35 мл 40%-ной  $H_2SO_4$  до полного растворения Mg. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают водой. К фильтрату приливают 20—25 мл 0,1 н.  $AgNO_3$  и определяют содержание галогена обратным титрованием р-ром  $NH_4SCN$ . Погрешность от  $\pm 0,2$  до  $\pm 0,3\%$ .

При одновременном определении S и галогенов переносят органич. в-во после нагревания с Mg в колбу для разложения и отгонки  $H_2S$ . В первой поглотительной склянке находится 50—60 мл, а во второй и третьей по 25 мл смеси равных объемов 10%-ных р-ров  $ZnSO_4$  и  $CH_3COONa$ . После вытеснения воздуха при помощи  $CO_2$  в колбу приливают 25—35 мл 40%-ной  $H_2SO_4$  до полного растворения Mg, затем нагревают, отгоняют  $H_2S$  и определяют сульфидную S иодометрич. титрованием. Содержимое колбы фильтруют и в фильтрате определяют галогены аргентометрич. титрованием.

Б. Т.

**72020. Метод количественного определения галогенов в органических веществах.** Федосеев П. Н., Собоков М. Я. (有機化合物中鹵素の定量測定法. 費多色耶夫 П. Н., 索布科 М. Я.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 5, 239—240 (кит.)  
См. РЖХим, 1956, 16430.

**72021. Об определении галогенов с помощью бифенила натрия.** Сезера (Sur le dosage des halogènes à l'aide du biphenyl sodé. Sezerat A.), Ann. pharm. franç., 1955, 13, № 12, 745—748 (франц.)

Бифенил натрия (I), используемый для дегалогенирования различных органич. соединений, готовят обработкой бифенила металлич. Na, диспергированным в смеси толуола (II) с 1,2-диметоксизтаном (III) с добавкой олеиновой к-ты. Навеску органич. соединения рассчитывают таким образом, чтобы на титрование галогена пошло 15—20 мл 0,1 н.  $AgNO_3$  (IV). Пробу растворяют в 20 мл безводн. HCl, в чистом диоксане или тетрагидрофуране, добавляют при помешивании р-р I в смеси II + III до появления темно-зеленого окрашивания и через 5 мин. при осторожном помешивании приливают воду до разрушения избытка реактива и исчезновения окраски. Водн. слой декантируют и дважды экстрагируют  $Cl^-$  из органич. фазы с помощью 50 мл  $\sim 3$  н.  $HNO_3$ . К объединенным водн. экстрактам добавляют 25 мл 0,1 н. IV и 5 мл 5%-ного р-ра железосаммиачных квасцов и титруют 0,1 н. р-ром  $NH_4SCN$ . При расчете вводят поправку на глухой опыт. Если водн.  $Cl^-$ -содержащие экстракты окрашены в желто-коричневый цвет, то вместе с р-ром IV добавляют 20 мл насыщ.  $KMnO_4$ , кипятят 2—3 мин., после охлаждения восстанавливают избыток окислителя с помощью  $H_2O_2$  и только после этого титруют р-ром  $NH_4SCN$ . При определении иодидов, перед титрованием р-ром  $NH_4SCN$  необходимо отфильтровать  $AgJ$ . С хорошими результатами метод использован для определения галогенов в *n*-хлоранилине, 4,7-дихлорхинолине, 5-бромсалициловой к-те, аллилбромиде, *o*-нодбензойной к-те, иодистом метиле и других в-вах.

Н. П.

**72022. Микроопределение хлора, брома и иода в органических соединениях.** Инглис (The microdetermination of chlorine, bromine, and iodine in organic compounds. Inglis A. S.), Mikrochim. acta, 1955, № 5—6, 934—943 (англ.; рез. нем., франц.)

Метод основан на разрушении органич. в-ва сплавлением навески (3—10 мг) в Ni-микробомбе (емк. 2 мл), нагреваемой в пламени газовой горелки, с  $0,8 \text{ г } Na_2O_2$  и 0,1 г смеси  $KNO_3$  с сахарозой (2:1), с последующим определением галогенов обычным потенциометрич. методом. Перед определением  $Cl^-$  необходимо разрушение избытка перекиси и замена ионов  $Na^+$ , которые мешают определению, на ионы  $H^+$ . Первую операцию производят с помощью Pt-пластинки, покрытой Pt-чернью, вторую — с помощью катионита (амберлит IR 120) в H-форме. Перед определением  $Br^-$  и  $I^-$  описанная обработка не нужна. Потенциометрич. титрование (электроды: индикаторный — Pt-проволока, сравнения — полуэлемент  $Hg/Hg_2SO_4$ ) 0,005 н. р-ром  $AgNO_3$  производят в случае  $Cl^-$  — в спирт. р-ре при  $18-20^\circ$ , в случае  $Br^-$  — в кислом (по индикатору бромтимоловый

синий) сернокислом р-ре при  $0^\circ$  и в случае  $I^-$  — в таком же сернокислом р-ре, но в присутствии  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  (100 мг) при  $18-20^\circ$ . Средне-квадратичная погрешность не превышает  $\pm 0,3\%$ . Метод прост, быстр и пригоден для серийных определений.

А. Г.

**72023. Применение однохлористого иода в аналитической химии.** III. Определение некоторых органических веществ. Чигалик Я., Ваврейнкова Д., Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 1, 192—201 (рез. нем.)  
См. РЖХим, 1956, 47236.

**72024. Быстрый метод определения серы в органических соединениях с использованием раствора двухвалентное олово — концентрированной фосфорной кислоты в качестве восстановителя.** Охаси (Rapid determination of sulfur in organic compounds by the tin (II) — strong phosphoric acid reduction method. Ohashi Shigeru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 9, 645—649 (англ.)

Метод основан на восстановлении S до  $H_2S$  с помощью р-ра  $Sn(2+)$  — конц.  $H_3PO_4$  (I) и иодометрич. определении  $S^{2-}$ . В случаях в-в, содержащих S в легко или трудно восстанавливаемой форме, поступают соответственно по методам I и II. Применяемые реактивы и используемая аппаратура аналогичны описанным (РЖХим, 1956, 68736), но устанавливают три последовательно соединенных поглотительных сосуда. Метод I. К 10—30 мл пробы в реакционном сосуде прибавляют 7 мл р-ра I, в каждый поглотительный сосуд приливают по 20 мл поглотителя (растворяют 40 г  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  в 200 мл  $H_2O$ , прибавляют 30 мл лед.  $CH_3COOH$  и разбавляют до 1 л), соединяют реакционный сосуд с поглотительными, удаляют воздух продуванием  $CO_2$ , нагревают смесь 20 мин. ( $250-300^\circ$ ), выделяющийся  $H_2S$  отгоняют током  $CO_2$  в поглотительные сосуды (образуется  $ZnS$ ), отсоединяют последние, прибавляют в каждый 0,02 н.  $I_2$  (общий объем 20 мл распределяют между сосудами в подходящем отношении), прибавляют в каждый сосуд 0,02 н. р-р  $Na_2S_2O_3$  до получения слабожелтого р-ра, сливают полученные р-ры в один сосуд и дотитровывают по крахмалу. Определено содержание S в метилоранже, цистине, сульфоганидине; ошибка не  $\leq 0,5-1,5\%$  S, определение занимает  $\sim 30$  мин. Метод II. Помещают пробу в реакционный сосуд, прибавляют 4 мл р-ра Cr (6+) — конц.  $H_3PO_4$  (растворяют 15 г чистого  $K_2Cr_2O_7$  в 200 мл крепкой  $H_3PO_4$  при нагревании на водяной бане; р-р хранят в сосуде, закрытом пробкой с  $CaCl_2$ -трубкой), нагревают р-р на водяной бане  $\sim 10$  мин., затем несколько минут нагревают на электр. плитке (при этом разлагается избыток реактива Cr(6+) — конц.  $H_3PO_4$ ) прибавляют р-р I и далее поступают по методу I; определено содержание S в метионине, тиомочевине, ацетилметионине; ошибка  $\leq 0,8-1,4\%$  S; продолжительность определения  $\sim 40$  мин.

А. З.

**72025. Объемное микроопределение связанного мышьяка в органических веществах путем минерализации магнием.** III. Юрчек, Еник (Odměrné mikrostavení konstitučního arsenu v organických látkách pomocí mineralisace hořčíkem. III. Jureček Miroslav, Jeník Josef), Chem. listy, 1956, 50, № 1, 84—87 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 4, 890—893 (нем.; рез. русск.)

Сожжением анализируемого в-ва с Mg (смесь 3 ч. Mg и 1 ч.  $MgO$ ) в трубке для минерализации (РЖХим, 1955, 34758) переводят органически связанный As в арсенид. Освобождение  $AsH_3$  осуществляют растворением реакционной смеси в 10 мл 40%-ной  $H_2SO_4$  в простом приборчике, описанном ранее (РЖХим, 1955, 43242). Умеренным продуванием медицинского  $N_2$  или  $CO_2$  (1 пузырек/сек) переводят  $AsH_3$  в поглотительную пробирку с 10 мл насыщ. бромной воды. По окончании разложения прибор промывают 5 мин. инертным газом.

AsH<sub>3</sub> окисляется до H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>. Поглотительный р-р переносят при помощи 5 мл воды в колбу для титрования, прибавляют 1 г CH<sub>3</sub>COONa и 3 капли HCOOH для удаления избытка Br<sub>2</sub>, 15 мл прокипяченной конц. HCl и 2 мл 4%-ного р-ра KJ и титруют 0,01 н. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Продолжительность одного анализа при серийной работе 60—80 мин. Описанный метод прост; погрешность ± 0,3%. Часть II см. РЖХим, 1955, 49239. J. Horáček 72026. Хроматографический анализ углеводородных газов. Букур (Analiza cromotografică de hidrocarburi gazoase. Bucur R.), Rev. chim., 1956, 7, № 3, 163—165 (рум.; рез. русс., нем.)

Обзор. А. Б. 72027. Криоскопический метод количественного определения аренов (ароматических углеводородов) в нефтяных маслах в растворе циклогексана. Тиличев М. Д., Боровая М. С., Бук В. С., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 2, 188—192 (рез. англ.)

К 13 мл циклогексана с известной т-рой кристаллизации добавляют 0,4—0,6 мл (1 мол. %) исследуемой фракции, и определяют т-ру кристаллизации р-ра. Затем р-р обрабатывают трижды (по 20 мин.) смесью P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (каждый раз по 1 объему свежей смеси) и четырежды (по 10 мин.) по 1 объему 99%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Нейтрализуют, взбалтывая 10 мин. с мелкоистолченным NaOH, промывают водой до нейтр. р-ции, обезвоживают над прокаленным CaCl<sub>2</sub> и вновь определяют т-ру кристаллизации р-ра. Содержание аренов (I) определяют по ур-нию (Тиличев М. Д., Окиншевич Н. А., Ж. аналит. химии, 1952, 7, 259)  $x = 100 \cdot \Delta t_2 / \Delta t_1$ , где  $x$  — содержание I в мол. %,  $\Delta t_1$  — понижение т-ры кристаллизации циклогексана после добавления испытуемой смеси в °C,  $\Delta t_2$  — повышение т-ры кристаллизации р-ра после удаления I. Алканы и цикланы не мешают. Метод применим для контроля четкости отделения I от алканов и цикланов хроматографич. способом. Различные фракции I содержали 2—22 мол. % несulфирующихся примесей. М. П.

72028. Определение нафтен, содержащих шесть и семь атомов углерода в загрузке для каталитического риформинга. Мартин, Керц, Бонд, Грант, Гриффит, Хедингтон, Хейрикс, Ки, Лейк, Ле-Турно, Лонг, Ролингс, Таккер (Determination of six- and seven-carbon naphthenes in catalytic reforming feed. Martin C. C., Kurtz S. S., Jr, Bond G. R., Grant J. A., Griffith Ralph, Headington C. E., Heinrich B. J., Key C. W., Lake G. R., LeTourneau R. L., Long D. R., Rawlings A. A., Tucker E. B.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 490—494 (англ.)

В работе по сравнению точности различных методов определения C<sub>6</sub>- и C<sub>7</sub>-нафтен приняты участие 12 лабораторий. Отдельные нафены (циклогексан и метилциклопентан) были определены со среднеквадратичной погрешностью ≤ 0,5%, нафены C<sub>7</sub> (метилциклогексан и сумма 6 изомеров циклопентана) с погрешностью ≤ 1%. Наиболее быстрым методом является масс-спектрометрический. Для определения всех углеводородов по отдельности рекомендуется ИК-спектрометрия. При отсутствии спец. оборудования точные результаты могут быть получены относительно простыми физ. способами — измерением плотности и показателя преломления. Можно также применить дегидрирование циклогексанов до ароматич. соединений. Сделано заключение, что дальнейшее исследование методов определения C<sub>6</sub>- и C<sub>7</sub>-нафтен излишне. М. П.

72029. Выделение метиловых эфиров жирных кислот из их смесей в форме комплексов с мочевиной. Гупта, Аггарвал (Separation of methyl esters of fatty acids from their mixtures by urea complexes. Gupta A. S., Aggarwal J. S.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 3, 197—200 (англ.)

Проведенная работа подтверждает результаты, полученные ранее (Schlenk, Holman, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5001). Колич. разделения метиловых эфиров жирных к-т в форме комплексов с CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> не происходит. Степень разделения тем лучше, чем больше насыщенность одного из компонентов (второй компонент является насыщ.). Метод применим для качеств. определения компонентов. М. П.

72030. Количественное определение этиленгликоля и его монометиловых эфиров. Юрист Н. М., Фирсова Ю. Ф., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 2, 205—207 (рез. англ.)

Определение этиленгликоля (I) и его монометиловых эфиров (II) методом ацетилирования (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O на холоду в присутствии безводн. CH<sub>3</sub>COONa значительно упрощает работу. Определение проводят следующим образом: ~1 г I или II вводят в колбу с 5 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, добавляют 3 г CH<sub>3</sub>COONa и через 4,5—5 час. добавляют 50 мл нагретой до 80° воды, свободной от CO<sub>2</sub>. Охлаждают, нейтрализуют 0,5 н. р-ром щелочи по фенолфталеину, добавляют 50 мл 1 н. р-ра щелочи, кипятят 15 мин., охлаждают и оттитровывают избыток щелочи 1,0 н. р-ром к-ты до слабо-розовой окраски. Содержание I или II (в %) вычисляют по ф-ле:  $x = (a - b) \cdot A \cdot N / 100 \cdot a$ , где  $a$  — кол-во 1,0 н. щелочи (в мл), взятой на омыление;  $b$  — кол-во 1,0 н. к-ты (в мл), израсходованной на титрование избытка щелочи,  $a$  — навеска в-ва (в г),  $A$  равное 0,03103 г для I или 0,07609 г для II, эквивалентн. 1 мл 1,0 н. р-ра щелочи,  $N$  — нормальность р-ра щелочи. Погрешность определения ± 0,5% (абс.). Б. Т.

72031. Использование реакции сероуглерода с первичными и вторичными алифатическими аминами для химического анализа. Критчфилд, Джонсон (Reaction of carbon disulfide with primary and secondary aliphatic amines as an analytical tool. Critchfield Frank F., Johnson James B.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 430—436 (англ.)

Описаны различные хим. методы, основанные на титровании стандартной щелочью дитиокарбаминных к-т, образующихся при р-циях между первичными и вторичными аминами и CS<sub>2</sub>. В качестве индикатора применяют фенолфталеин или тимолфталеин. Эти методы предназначены для анализа смесей первичных, вторичных и третичных алифатич. аминов и NH<sub>3</sub>. Для анализа указанных смесей используют также р-цию первичных аминов с 2-этиленгексальдегидом, при которой образуются соответствующие амины. Вторичные амины не вступают в эту р-цию; их определяют превращением в соответствующие дитиокарбаминные к-ты. Изложены методы анализа смесей неорганич. оснований с аминами и смесей к-т с аминами. Описан способ определения карбоновых к-т и их ангидридов в смеси на основе р-ции с морфолином, избыток которого, после превращения в дитиокарбаминную к-ту, определяют титрованием. Погрешность методов около ± 1%. Б. Т.

72032. Фотометрическое определение первичных алифатических аминов медно-салицилальдегидным методом. Критчфилд, Джонсон (Colorimetric determination of primary aliphatic amines by copper-salicylaldehyde method. Critchfield Frank F., Johnson James B.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 436—440 (англ.)

Описан метод определения первичных алифатич. аминов в присутствии вторичных и третичных аминов. Первичный амин реагирует с водн. реактивом, содержащим CuCl<sub>2</sub>, салициловый альдегид и триэтианоламин. Образующийся салицилальдегидимин меди извлекается 1-гексанолом. Кол-во Cu в органич. слое определяют фотометрически на основе р-ции с бис-(2-оксиптил)-дитиокарбаминной к-той; по этому кол-ву оценивают содержание первичного амина в анализируемой пробе. Приведены данные анализов смесей различных аминов;



воспроизводимость результатов в большинстве случаев  $\leq 5\%$ .

**72033. Титрование сульфаниламидов в неводных растворах. I. Титрование диметилбензолсульфаниламида, сульфизоксазола и 6-сульфопиримидина в метанол-бензольной смеси и в пиридине.** Тадзика, Аикава (非水溶液に依るサルファニルアミド類の定量. 第1報. メタノール, ベンゾール混合溶媒及びピリジン溶媒中に於けるジメチルベンゾイルサルファニルアミド, サルファイソキサゾール, 6-サルファピリミジンの定量. 田鹿義雄, 相川誠), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmas. Soc. Japan, 1954, 74, № 10, 1125—1126 (япон.; рез. англ.)

N'-3,4-диметилбензоилсульфаниламид, 3,4-диметилсульфаниламидоизоксазол и 6-сульфаниламидо-2,4-диметилпиримидин титруются в смеси  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$  или в пиридине 0,1 н. р-ром  $\text{CH}_3\text{ONa}$  с использованием тимолового синего в качестве индикатора. Среднеквадратичная погрешность составляют 0,3%. Конечная точка титрования была более четкой в пиридиновом р-ре.

**72034. Идентификация лимонной кислоты в форме цитрата кальция. Аптеотезей (Identificarea acidului citric sub forma de citrat de calciu. Apreotesei C.), Farmácia, 1955, 3, № 3, 22—26 (рум.; рез. русс., франц.)**

Для открытия цитрата осаждением в форме среднего цитрата Са употребляют известковое молоко (I). Преимущество I заключается в устранении разбавления р-ра за счет большого кол-ва реактива (Румынская фармакопей. Изд. 6-е) и возможности растворения осадка за счет присутствия большого кол-ва аммониевых солей (Советская фармакопей. Изд. 8-е). К  $\sim 0,1$  г лимонной к-ты (или ее Na-соли), растворенной в 5 мл воды, прибавляют 3 мл I, взбалтывают несколько минут и фильтруют. 2 мл фильтрата разбавляют 3 мл воды и кипятят 1 мин. Выпадает хлопьевидный, объемистый осадок цитрата Са. Описанный метод позволяет отделить лимонную к-ту от винной и щавелевой. I можно заменить карбонатом Са.

**72035. Полумикрочислительный метод раздельного определения высших жирных кислот нормального строения путем разгонки их метиловых эфиров.** Обухова Л. К., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 2, 193—197 (рез. англ.)

Метод раздельного определения к-т нормального строения заключается в получении метиловых эфиров к-т, путем метилирования диазометаном; эта р-ция почти не сопровождается побочными процессами. Разгонку метиловых эфиров проводят на ректификационной колонке в 50 ТТ. Носитель представляет собой тщательно очищ. смесь углеводородов с диапазоном т. кип. 60—200°. Погрешность  $\leq 1,5-2,0\%$ . Описано выделение смеси из пробы, метилирование смеси диазометаном и ректификация.

**72036. Фотометрическое определение п-ацетофенетида. Банделин, Панкрац (Colorimetric determination of p-acetophenetidine. Bandelin F. J., Panckratz R. E.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 218—221 (англ.)**

К 0,1 г п-ацетофенетида (фенацетина) (I) добавляют 20 мл 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают 3 часа на паровой бане, охлаждают и разбавляют до 100 мл. Аликвотную часть 50 мл разбавляют до 1 л. 10 мл полученного р-ра разбавляют до 25 мл, добавляют 2 мл 10%-ной  $\text{HCl}$  и 1 мл 1%-ного р-ра  $\text{NaNO}_2$  и встряхивают. Через 3 мин. приливают 1 мл 5%-ного р-ра сульфата аммония и еще через 1 мин. нейтрализуют 20 мл буферного р-ра (5 г  $\text{NaHCO}_3 + 2$  г  $\text{NaOH}$  в 100 мл воды), встряхивают и добавляют 1 мл 1%-ного р-ра 2-нафтола в ацетоне. Встряхивают и через 15 мин. окрашенный осадок растворяют в 40 мл ацетона и разбавляют до 100 мл водой. Одновременно проводят контрольный опыт, заме-

няя испытуемый р-р водой. Спектрофотометрируют в спектрофотометре Бекмана DU с кюветой Корекс при 470 мμ. Калибровочную кривую строят по р-рам с известным содержанием I.  $E_{1\text{см}}^{1\%}$  для п-фенетидина, являющегося продуктом гидролиза I при 470 мμ составляет 845. Чувствительность метода 0,25 γ. Соединения, присутствующие совместно с I в лечебных препаратах (аспирин, кофеин), не мешают.

**72037. Фотокolorиметрическое определение фурфурола с анилином.** Пономарева А. Н., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 3, 289—292

Метод рассчитан на определение фурфурола (I) в солянокислых дистиллятах. Для colorиметрирования I предложен анилин (II). Максимум оптич. плотности фурфурольно-анилинового соединения наблюдается при  $\sim 318$  мμ. Для развития окраски выбрана водно-уксуснокислая среда с добавкой  $\text{NaCl}$ . Присутствие метил- и оксиметилфурфуrolов не мешает. Конц-на  $\text{CH}_3\text{COOH}$  составляет 787 г/л, II 60 г/л,  $\text{NaCl}$  20 г/л, т-ра 15°; colorиметрируют (через 1 ч. 45 м. в течение  $\leq 20$  мин.) на colorиметре ФЭК-М с зеленым светофильтром. Погрешность определения 3—9 мг/л I составляет  $\pm 1-2\%$ . При содержании I  $\leq 2$  мг/л погрешность  $\pm 3-5\%$ .

**72038. Замещенные в положении 4 тиосемикарбазиды в качестве реактивов для идентификации альдегидов и кетонов.** Сообщение II. 4-толилтиосемикарбазид. Тишлер (4-substituierte Thiosemicarbazide als Reagentien zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen. II. Mitteilung. 4-Tolylthiosemicarbazid. Tišler M.), Z. analyt. Chem., 1956, 150, № 5, 345—347 (нем.)

4-л-толилтиосемикарбазид (I) реагирует с альдегидами и кетонами с выделением хорошо кристаллизующихся и труднорастворимых производных. Реактив получают действием на симм-ди-л-толилмочевину уксусным ангидридом и обработкой полученного л-толилизотионадата 50%-ным водн. р-ром  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (т-ра плавления I 138°, из сп.). 4-л-толилтиосемикарбазоны получают добавлением к 0,0025 молям альдегида или кетона в 7—10 мл 96%-ного  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  0,0025 молей I и нагреванием с обратным холодильником на водяной бане до выделения осадков (5—10 мин., для кетонов дольше). Полученные продукты перекристаллизовывают из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  или из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  с добавкой небольшого кол-ва диоксана и определяют т-ру плавления образовавшихся соединений и содержание в них S. Найденное кол-во соответствовало теоретически высчитанному; т-ра плавления 4-л-толилтиосемикарбазона коричного альдегида отличалась на 14° от ранее синтезированного (Bose P. K., Chaudhury D. R., Quart J. Ind. chem. Soc., 1927, 4, 84) соединения. Предыдущее сообщение I см. РЖХим, 1956, 58489.

**72039. Капельный метод открытия diketонов и хинонов, основанный на каталитическом действии. Фейгль, Коста-Нету (Spot test for diketones and quinones based on catalytic effect. Feigl Fritz, Costa Neto Claudio), Analyt. Chem., 1956, 28, № 3, 397—399 (англ.)**

Для открытия 1,2-diketонов и хинонов добавляют к 1 капле водн. или бензольного р-ра анализируемого в-ва в микропробирке последовательно по 1 капле 25%-ного р-ра  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 4%-ного р-ра  $\text{CH}_2\text{O}$  и 5%-ного р-ра 1,2-динитробензола в  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Смесь взбалтывают и помещают в кипящую водяную баню. Интенсивность фиолетовой окраски, развивающейся в течение 1—4 мин., зависит от кол-ва присутствующего каталитически активного в-ва. Чувствительность для диацетила 0,05 γ, нингидрина 0,5 γ. Для открытия антрацена и фенантрена выпаривают 1 каплю анализируемого бензольного р-ра и добавляют 1 каплю конц.  $\text{HNO}_3$ . После выпаривания добавляют к сухому остатку 1—2 капли  $\text{C}_6\text{H}_6$  и далее ведут анализ, как описано выше. Чувствительность для антрацена

2 γ, для фенантрена 3γ. Для открытия инозита 1 каплю водн. анализируемого р-ра выпаривают досуха, добавляют 1 каплю конц.  $\text{HNO}_3$  и далее ведут анализ, как описано выше. Чувствительность 5 γ. В присутствии восстанавливающих сахаров обрабатывают 1 каплей насыщ. р-ра  $\text{Br}_2$  и 1 каплей 0,5 н.  $\text{NaOH}$ . Смесь нагревают 1—2 мин. на водяной бане. Избыток гипохлорита разлагают добавлением 1 капли 10%-ного р-ра  $\text{H}_2\text{O}_2$  и выпаривают. Сухой остаток обрабатывают, как описано выше. 10 γ инозита открывают в присутствии 1000 γ глюкозы. Б. Т.

**72040. Определение трихлорэтанола и гидролиз урохлораловой кислоты** [ $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -трихлорэтил- $d$ -глюкуроновой]. Кубис, Лишкова (Stanovenie trichlórétanolu a hydrolyzá kyseliny urochlórálvej ( $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -trichlórétýl- $d$ -glukuronovej). Kubis J., Lišková N.), Bratisl. lekar. listy, 1956, № 3, 153—160 (словац.; рез. русс., нем., франц.)

Исследованы причины потерь трихлорэтанола (I) при определении его в урохлораловой к-те (II) (~30%). Установлено, что эти потери вызваны разложением I при гидролизе и доказано, что колич. определение I в II можно осуществить окислением, при котором происходит колич. разложение II до глюкуроновой к-ты и I с одновременным окислением I до  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ . Последнюю определяют на основе р-ции Фудживара. Исследован гидролиз II и установлены константы ее скорости в различных условиях. А. З.

**72041. Разделение 2,4-динитрофенилгидразонов хроматографией на бумаге**, Селигман, Эдмондс (The separation of 2:4-dinitrophenyl-hydrazones by paper chromatography. Saligman Robert B., Edmonds Marvin D.), Chemistry and Industry, 1955, № 44, 1406—1407 (англ.)

Бумагу ватман № 1 ( $30 \times 33$  см) дважды погружали в 5,1%-ный р-р оливного масла в  $\text{CCl}_4$  и сушили на воздухе. Затем на бумагу наносили р-ры 2,4-динитрофенилгидразонов (I) (10 γ). Свернутые листы помещали в открытый цилиндр в камере, предварительно насыщ. в течение 24 час. проявителем (метилацетат-вода, 10:7). Хроматографировали при 18—20° восходящим методом; после сушки I обнаруживались в виде желтых пятен на белом фоне; в УФ-свете — в виде темных пятен на светлом фоне. При опрыскивании 0,25 н. р-ром  $\text{NaOH}$  в 90%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  получены пятна различной окраски. I альдегидов и кетонов низкого мол. веса полностью разделялись за 16 час. Производные алифатич. соединений с длинными цепями оставались на линии старта и для их разделения применяли различные способы (нисходящий и восходящий методы с проявителем  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH-H}_2\text{O}$ , 2:1 и 3:1; снижение конц-ии оливного масла). Отмечено, что общий объем проявителя при восходящем методе хроматографирования влияет на величину  $R_f$ . Т. Л.

**72042. Новая литература об анализе сахаров**. Томола (糖類の分析關にする最近の文獻. 友田正司), 分析化學, Бунсеки какаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 4, 249—252 (япон.)

Обзор. А. Б.

**72043. Определение ненасыщенных альдегидов в спирте-сырце** полярнографическим методом. Венскевичус, Бернатонис (Nesocių aldehydų nustatymas žaliame spirite poliarografiniu metodu. Venskevičius J., Bernatoniš J.), Kauno politechnikos inst. Darbai, Tr. Kaunassk. politehn. in-ta, 1955, 4, 23—31 (лит.; рез. русс.)

Разработан метод определения ненасыщ. альдегидов (НА) в спирте-сырце, изготовленном на спиртзаводах Литовской ССР, с помощью предварительного построения калибровочных кривых для различных конц-ий кронового альдегида и акролена видоизмененным гидросилиманиновым способом. Кол-во НА выражают в мг/л

акролена. В спирте-сырце содержание НА составляет 12—25 мг/л. М. П.

**72044. Идентификация альдоз в форме формазанов без выделения промежуточных продуктов фенилгидразонов**. Мештер, Майор (Identification of aldoses in the form of formazans via their phenylhydrazones. Mester L., Major A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1403—1404 (англ.)

Описана р-ция образования формазанов в среде пиридина из фенилгидразона альдоз и солей диазония. Кетоны в указанных условиях не реагируют и могут быть отделены от альдоз. Р-ция образования гидразона и формазана может быть проведена в одну стадию. Приведены методы выполнения р-ции. В. П.

**72045. Объемное определение пиридина на основе реакции меди (2+) с роданидом**. Муся, Мунэмор (ニピリジン銅(II)チオシアン酸鹽の生成を利用するピリジンの容量分析法. 武者宗一郎, 宗森信), 工業化学雑誌, Kōgō karaaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 5, 393—396 (япон.)

Пиридин (I) или его перхлорат определяют путем добавления 0,1—0,5 М  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и 0,1—0,5 М  $\text{KSCN}$  для осаждения  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2$  и объемного определения избытка  $\text{KSCN}$ . Осаждение ведут при pH 5,2—5,7; осадок отфильтровывают после выдержки в течение 1 часа. При ~80 мг I, погрешность ≤ 3%. При определении I в перхлорате (~120 мг) погрешность 1%. При наличии  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  снижает точность определения. Chem. Abstrs, 1955, 49, № 20, 13837. Katsuya Inouye.

**72046. Фотометрическое определение аскорбиновой кислоты при помощи 3,4-динитробензойной кислоты**. Такэмото, Дайго, Такаи (3,4-Dinitrobenzoic Acidによるアスコルビン酸の比色定量. 竹本當松, 醍醐皓二, 高井忠男), 藥學雜誌, Якугаку засси, J. Pharm. Soc. Japan, 1955, 75, № 8, 1025 (япон.)

При взаимодействии аскорбиновой кислоты с реактивом (2 г 3,4-динитробензойной к-ты и 31,8 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 1 л) в течение 10 мин. при 15—20° и подкислении  $\text{HCl}$  появляется желтая окраска. Р-р окрашенного продукта в  $\text{изо-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$  спектрофотометрируют при 415 мμ. Закон Бера выполняется при конц-ии аскорбиновой к-ты ≤ 1000 γ/мл.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 1, 533. K. Kitsuta.

**72047. Объемный способ определения восстанавливающих сахаров при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты**. Эшман (EDTA procedure for volumetric determination of reducing sugars. Eschmann H.), Chemist Analyst, 1956, 45, № 1, 5—6 (англ.)

10 мл р-ра, содержащего в 1 л 37,22 г комплексона III, 286 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и 25 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , вливают в колбу, снабженную обратным холодильником и боковой трубкой с пористой стеклянной пластинкой, и после добавления 10 мл анализируемого р-ра, содержащего 25—35 мг восстанавливающего сахара и 1—2 стеклянных бусин, соединяют с холодильником. Содержимое колбы, установленной на стеклянном колыске с асбестовой прокладкой, доводят до кипения. Через 10 мин. добавляют через холодильник 25 мл холодной воды. Охлажд. до 18—20° р-р, после удаления холодильника, отсасывают через боковую трубку. После промывания оставшейся в колбе  $\text{CuO}$  водой, ее растворяют в 5—10 мл 1 М  $\text{HNO}_3$ . Фильтрат и все промывные воды собирают в конич. колбу, добавляют ~20 мл 1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  и разбавляют до 100 мл. Добавляют 10—30 мг порошкообразного мурексида (1:20  $\text{NaCl}$ ), титруют 0,02 М р-ром, содержащим в 1 л 7,444 г комплексона III, до синей окраски. Конц-ию сахара рассчитывают, пользуясь эмпирич. факторами, приведенными для глюкозы, фруктозы, лактозы и мальтозы. Б. Т.

**72048. К вопросу о фотометрическом определении антипина с помощью л-диметиламинобензальдегида**. Хан, Колшек, Пернар (Beitrag zur photometri-

schen Bestimmung von Antipyrin mit p-Dimethylamino-benzaldehyd. Hahn M., Kolšek J., Pergar M.), Z. analyt. Chem., 1956, 151, № 2, 104—108 (нем.)

Чувствительность р-ции открытия антипирина (I) с помощью п-диметиламинобензальдегида (II) зависит от природы к-ты, использованной для его растворения. Наибольшую чувствительность определения II обеспечивает применение ранее описанного реактива (Joachimowitz M., Biochem. Z., 1917, 82, 324), который готовят растворением 0,5 г II в смеси 4,5 мл конц.  $H_2SO_4$  и 8,5 мл  $H_2O$ . Максимум поглощения, образующегося при действии реактива продукта конденсации (ПК), находится при 513 мμ. Интенсивность окраски ПК I с II на холоду увеличивается во времени, достигая максимума через 4—5 час. С повышением т-ры интенсивность окраски ПК сначала увеличивается (до 150°), а затем уменьшается. Поскольку при нагревании интенсивность окраски ПК не достигает во времени постоянного значения, р-цию выполняют при комнатной т-ре, выжидая 1 час после добавления реактива. Хотя закон Бера не выполняется, I можно определить с достаточной точностью при предельной конц-ии 1,5 мг/мл. Аспирин, фенацетин, пирамидон и антифебрин не мешают. Поэтому метод можно использовать для определения I в различных фармацевтич. препаратах. Н. П.

**72049. Некоторые цветные реакции на хиноны. Карнус, Манстон** (Some colour tests for quinones. Karius H., Mapstone Geo E.), Chemistry and Industry, 1956, № 15, 266—267 (англ.)

Для открытия хинонов (I) к смеси 1,0 мл 0,5%-ного спирт. р-ра индола или пиррола с 2 мл испытуемого р-ра I добавляют 5 капель конц. HCl. В присутствии I обычно развивается фиолетовая окраска. По аналогии с индолом (Bu'Lock J. D., Harley-Mason J., J. Chem. Soc., 1951, 703) пиррол, по предположению авторов, образует с I пирролихиноны. Аминозамещенные I не дают этой р-ции, а бензальдегид при некоторых условиях мешает ее выполнению. Для открытия I можно также использовать р-цию с этилендиамином (II). По появлению ярко-розовой окраски при добавлении 3 капель II к 2 мл водн. р-ра п-бензохинона (III) открывают до 10 γ/мл III. Капельная р-ция с II менее чувствительна. Гексаметилендиамин также образует окрашенный продукт при взаимодействии с III; при конц-ии III > 500 γ/мл появляется зеленая муть. Н. П.

**72050. Периодатная проба на производные пирокатехина и гидрохинона. Уиндрат** (Periodate test for the catechol and hydroquinone structures. Windrath Oscar M.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 263 (англ.)

Метод определения положения фенольных гидроксильных групп в комплексной молекуле основан на расщеплении, происходящем при действии  $HJO_4$  на молекулу, содержащую смежные группы, в которых присутствует 2 атома Н, ведущем к превращению каждой карбинольной группы в карбоксильную группу. Добавление 0,25 М водн. р-ра  $NaJO_4$  к р-ру органич. соединения в  $CH_3OH$  ведет, при наличии смежных гидроксильных групп, к образованию кристаллич. осадка (через 0,5 часа, для гидрохинона дольше). Этиленгликоль и глицерин немедленно образуют белый аморфный осадок, d-глюкоза — иглы (через ~18 час.). Для анализа употребляют р-р 0,000025 моля в-ва в 10 мл безводн.  $CH_3OH$ . Рекомендуется производить одновременный элементарный анализ и определение функциональных групп. М. П.

**72051. Определение γ-изомера гексахлорциклогексана хроматографическим методом. Харати** (Dozarea izomerului γ hexaclorociclohexan prin metoda cromatografica. Harati Isabela.), Rev. chim., 1956, 7, № 2, 101—108 (рум.; рез. русс., нем.)

Для определения γ-изомера (I) гексахлорциклогексана применена распределительная хроматография. Пробу препарата обрабатывают при нагревании петр.

эфиром (II). Декантированная жидкость трех экстракций содержит весь I пробы наряду с некоторым кол-вом α и β-изомеров. В стеклянную колонку (высота 500, диам. 25 мм) вводят силикагель с 5—10% воды (неподвижная фаза). Колонку заполняют II (подвижная фаза) до 4—5 см над слоем силикагеля. После перевода в колонку экстракта с I к ней присоединяют капельную воронку с II. Компоненты экстракта адсорбируются силикагелем последовательно в отдельных зонах колонки и вымываются II, поступающим из капельной воронки, в том же порядке. Появление или исчезновение каждого компонента устанавливают наблюдением высушенной капли под микроскопом. Фракцию I упаривают в спец. установке, позволяющей рекуперировать II. По весу сухого остатка определяют I. Метод пригоден для анализа технич. I и других инсектицидов на основе I. При анализе неизвестного продукта или при арбитражном анализе рекомендуется отбирать из колонки 60—70 фракций по 10 или 15 мл и по величине сухих остатков этих фракций строить кривые, позволяющие определить кол-во каждого компонента экстракта. Б. М.

**72052. Количественное определение кетонов методом оксимирования. Петрова Л. Н., Новикова Е. Н., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 5, 783—788**

В предыдущем сообщении (Новикова Е. Н., Петрова Л. Н., Ж. прикл. химии, 1950, 23, 1336) описаны 2 варианта определения кетонов (I) методом оксимирования. Для определения I со скрещенными связями разработан вариант 3. К 4—5 ммольям I типа  $-CH=CH-CO-CH=CH-$  и  $R-CO-CH=CH-$ , где R — замещ. фенольный радикал, в колбе с воздушным холодильником приливают 20 мл 0,5 н. р-ра  $NH_2OH \cdot HCl$  в 60%-ном  $C_2H_5OH$  и нагревают 2 часа на водяной бане. После охлаждения титруют до нейтр. р-ции по бром-фениловому синему 0,5 н. спирт. р-ром щелочи (сравнение с контрольной пробой). Затем смесь нагревают 0,5 часа и при изменении окраски р-ра продолжают титрование. В результате вносят поправку на контрольный опыт. Метод применим для определения I со скрещенными связями, за исключением дианализа и дибензальацетона. В этом случае рекомендуется внесение поправки или применение варианта 2, но расчет ведут, считая, что на 2 моля гидроксилламина приходится 1 моль I. Приведен ряд данных о продуктах р-ции, полученных по вариантам 2 и 3. М. П.

**72053. Количественное определение метилового спирта при помощи фуксина. Куц, Куц** (Metilalkohol mennyiségi meghatározása fukszinnal. Kutz Vaszilij, Kutz Vaszilijné), Elem. ipar, 1955, 9, № 11, 338—345 (венг.; рез. русс., нем., англ.)

Образующийся при взаимодействии муравьиного альдегида с фуксин-сернистой к-той краситель имеет максимум поглощения при 5470 Å. При увеличении т-ры окисления  $CH_3OH$  (I) от 1 до 50° экстинкция (E) (измерена фотометром Пульфриха) падает с 0,43 до 0,25 (время р-ции 1 мин.). Увеличение времени окисления I от 1 до 8 мин. на E не влияет. Если C — конц-ия добавляемой к-ты, то  $E = K \exp [aC]$  (в исследованном случае  $K = 1,96$ ,  $a = -0,736$  при 0,3 μl I). При добавлении 3 г-эка к-ты розанили дает E, значительно большую, чем фуксин, при добавлении 0,5 г-эка соответствующие значения E мало отличаются друг от друга. При прочих одинаковых условиях максимум E достигается при 20°. Повышение т-ры при образовании красителя от ~18 до 42° сокращает время достижения максим. E с 1 часа до 30 мин. Если C — конц-ия I, то  $E = Kc^n$  (в исследованном случае  $K = 1,94$ ,  $n = 1,58$ ). Солнечный свет и УФ-лучи снижают скорость образования красителя. Определение лучше всего проводить с р-ром, содержащим 0,05—1 μl I, р-цию образования красителя проводить при 42° (1 час), пользоваться



светофильтром 5500—6000 Å. По  $E$  для двух  $p$ -ров известных конц-ий определяют конц-ию I. Г. Ю.

**72054. Разделение меркаптанов с использованием газовой-жидкостной распределительной хроматографии.** Суннер, Карман, Сунден (Separation of mercaptans by gas-liquid partition chromatography. Sunner S., Karrman K. J., Sundén V.), Mikrochim. acta, 1956, № 7-8, 1144—1151 (англ.; рез. нем., франц.)

Достигнуто колич. разделение ультрамикрочисел нескольких низших алифатич. меркаптанов с использованием описанного ранее способа (James A. T. и др., Biochem. J., 1952, 50, 679; 1952, 52, 238, 242); колонку наполняли карборундом (180 меш), в качестве жидкой фазы использовали диоктилфталат, содержащий 5% дифениламина; выходящий из колонки газ пропускали через полуэлемент, содержащий  $p$ - $p$   $J_2$ -KJ в 70%-ном  $C_2H_5OH$  (меркаптаны окисляются  $J_2$ ) и по изменению потенциала контролировали разделение. Присутствие одного или нескольких третичных меркаптанов делает разделение невозможным. Испытаны различные адсорбенты, изучено влияние отношения  $[J_2]:[J-P]$  на чувствительность разделения. Показано, что порядок выхода зон зависит от  $t$ -ры кипения изученных меркаптанов.

**72055. Определение некоторых оксиантрахиноновых соединений путем титрования в неводных растворителях.** Анастаси, Галло, Мекерелли (Determinazione di alcuni composti ossiantrachinonici a mezzo di titolazione in solventi non acquosi. Anastasi Ada, Gallo Ulisse, Mecarelli Enrico), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 252—256 (итал.; рез. нем., англ., франц.)

Потенциометрическим титрованием 0,1 н.  $p$ -ром  $CH_3ONa$  определяют соединения фенольного типа: 1,8-диоксидантрахинон (I), 1,8-диокси-3-метилантрахинон и 1,8-диокси-3-метилантрон (II). В высокий цилиндр с 50 мл пиридина, нейтрализованного  $CH_3ONa$ , вносят аликвотную часть  $p$ -ра (~0,1 г образца). Цилиндр герметически закрывают резиновой пробкой с отверстиями для 2 электродов и бюретки. Титрование ведут без доступа воздуха, перемешивание осуществляют магнитной мешалкой. Электроды: стеклянный и сурьмяный (индикаторный). Образующиеся при титровании окрашенные  $p$ -ры мешают применению индикаторов. Результаты метода хорошо воспроизводимы: средняя погрешность определения I + 0,27%, II + 0,16%.

**72056. Практические замечания, касающиеся определения альдегидов в ректифицированных спиртах официальным методом.** Кальдемезу (Notes pratiques concernant le dosage des aldéhydes dans les alcools rectifiés par la méthode officielle. Caldemais Th.), Inds agric. et aliment., 1955, 72, № 12, 797—800 (франц.)

Указаны некоторые продукты (фуксин, бисульфит, альдегидат аммиака), пригодные для установления степени чистоты спирта, а также способы их очистки и условия хранения; даны различные указания, которым необходимо следовать в некоторых экспериментах, в частности, рекомендуют определять > 1 г альдегида в 1 гл спирта — фотометрически, а < 1 г в 1 гл — визуально.

**72057. Цветная реакция, характерная для альдегидных и кетонных групп оксиселлюлоз.** Пент, Роша (Une réaction colorée caractéristique des fonctions aldéhydes et des fonctions cétones des oxycelluloses. Pinte Chanoine, Rochas M. P.), Bull. Inst. text. France, 1955, № 57, 43—52 (франц.; рез. англ.)

Изучены  $p$ -ция (Мюллера) с  $p$ -сульфогенилгидразином и  $p$ -ция с гидразидом  $N$ -кислоты (с последующим азосочетанием) с оксиселлюлозами с различной степенью окисления. Как подтвердили исследования,  $p$ -ция

с  $N$ -кислотой проходит как с альдегидными, так и с кетогруппами, в то время как  $p$ -ция с  $p$ -сульфогенилгидразином имеет место лишь для альдегидных групп. Карбоксильная группа указанных  $p$ -ций не дает. Д. К.

**72058. Простой метод определения пиперазина в его солях.** Мье ле (Un semplice metodo di dosaggio della piperazina nei suoi sali. Miele A.), Farmaco. Ed. prat., 1956, 11, № 4, 226—228 (итал.; рез. англ.)

$P$ -р, содержащий 0,6—1  $m$ эка пиперазина, пропускают через колонку (диам. 0,8, длиной 15 см) амберлита JRA-410, предварительно промытого 3 мл 1 н.  $NaCl$ , 15 мл воды, свободной от  $CO_2$ , 40 мл 1 н.  $NaOH$  и снова водой до нейтр.  $p$ -ции (~60 мл). После пропускания  $p$ -ра колонку промывают 15—20 мл воды, присоединяют промывные воды к фильтрату и титруют 0,1 н.  $H_2SO_4$  по метиловому оранжевому. Кол-во пиперазина (в  $m$ э) вычисляют по  $ф$ -ле  $x = 4,307 a$ , где  $a$  — кол-во  $H_2SO_4$  (в мл), израсходованной на титрование. Погрешность определения от —0,43 до +0,42%.

**72059. Прямое потенциометрическое титрование кислорода оксирана раствором хлористого водорода в уксусной кислоте.** Дурбетак (Direct potentiometric titration of oxirane oxygen by hydrogen chloride-acetic acid. Durbetaki A. J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, 33, № 5, 221—223 (англ.)

Для определения  $O$  оксирана употребляют  $pH$ -метр Бекмана модели  $H-2$  с капиллярным  $Hg_2Cl_2$  и стеклянными электродами, бюретку с длинным загнутым концом и автоматич. регулятором нулевой точки, трехходовой солевой мостик, с диам. трубки 10 мм, со среднепористыми пластинками на концах трубок мостика (расстояние 50 мм). Трубка верхнего плеча мостика имеет отверстие для заполнения его насыщ.  $p$ -ром  $LiCl$  в  $CH_3COOH$ , приготовленным путем растворения 0,5 г желатин в горячей лед.  $CH_3COOH$  и добавления избытка  $LiCl$ . Отверстие закрывают резиновой пробкой. Пробирку (100 × 38 мм) с насыщ.  $p$ -ром  $KCl$  закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями, в которые вставляют  $Hg_2Cl_2$ -электрод и трубку одного плеча мостика. 0,5—1 г анализируемого  $v$ -ва растворяют в 20 мл лед.  $CH_3COOH$ , в  $p$ -р погружают стеклянный электрод и конец мостика так, чтобы концы их были выше мешалки на 5 мм. Кончик бюретки располагают на 1 см выше уровня жидкости. Титруемый 0,2 н.  $p$ -р  $HCl$  в лед.  $CH_3COOH$ , приготовленный путем барботирования безводн.  $HCl$  через лед.  $CH_3COOH$ , добавляют из бюретки, вначале порциями по 2—3 мл; по мере приближения конечного момента, признаком которого служит отклонение стрелки гальванометра, или изменения окраски (из фиолетовой в сине-зеленую при добавлении 4 капель 0,1%-ного  $p$ -ра кристаллич. фиолетового) титруемый  $p$ -р добавляют меньшими порциями. Для титрования использована шкала потенциометра, градуированная в  $m$ э.  $P$ -ция титрованного  $p$ -ра с чистыми эпиксисоединениями почти мгновенна. Содержание  $O$  в оксиране (в %) вычисляют по  $ф$ -ле  $x = aN \cdot 1,6/p$ , где  $a$  — кол-во титрованного  $p$ -ра (в мл),  $N$  — нормальность,  $p$  — навеска.

**72060. Определение гамма-изомера гексахлорциклогексана распределительной хроматографией на окиси кремния.** Дежорж, Мюнье (Dosage de l'isomère gamma de l'hexachlorocyclohexane par chromatographie de partage sur silice. Degeorges Ernest, Mugnier Pierre), Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 530—534 (франц.; рез. англ., исп.)

К 100 г двуокиси кремния, полученной из  $Na_2SiO_3$ , отмытой от  $Cl^-$  и содержащей 4—6%  $H_2O$ , добавляют 50 мл нитрометана, который полностью поглощается, и 250 мл петр. эфира (I). Прилагают давление в 60—70 мм рт. ст. и удаляют избыток I со скоростью 300 мл/час. Пробу измельчают в ступке, навеску, содержащую 0,150—0,200 г  $\gamma$ -изомера (II), кипятят с обрат-

ным холодильником 20 мин. с 30 мл I. Через 24 часа р-р сливают в хроматографич. колонку, споласкивая колбу 35 мл I. Стенки колонки смывают 50 мл I (т. кип. 30–60°, насыщ. нитрометаном), еще добавляют 800 мл I. Скорость вымывания 300 мл/час. После удаления 450 мл вытекающего р-ра выпаривают фракции по 10 мл. При обнаружении кристаллов  $\alpha$ -изомера собирают и выпаривают фракции по 20 мл. При появлении кристаллов II собирают фракции по 20 мл; конец вымывания обнаруживают выпариванием (4-й или 5-й фракции). Все промежуточные фракции II собирают и упаривают до 30 мл при нормальном давлении и снова хроматографируют. Полученный вытекающий р-р упаривают, добавив ~0,1 г гексахлордифенила, сначала при нормальном давлении, а затем досуха в вакууме (10–15 мм рт. ст.), выдерживают 15 мин. в вакууме, сушат 15 мин. при 60° и после охлаждения в эксикаторе (15 мин.) взвешивают. М. П.

**72061.** Два объемных метода определения гликоксила. Саломая (Two volumetric methods for the determination of glyoxal. Salomaa Pentti), Acta chem. scand., 1956, 10, № 2, 306–310 (англ.)

Алкалиметрический метод определения гликоксила (I) основан на образовании гликолевой к-ты по р-ции Канничаро. Для определения I 20 мл 0,05 н. NaOH добавляют к нейтр. р-ру, содержащему в 10 мл  $\leq 0,66$  моля I. Через 8 мин. приливают стандартный р-р HCl в кол-ве, эквивалентном кол-ву добавленной NaOH, и избыток к-ты оттитровывают в присутствии фенолового красного 0,05 н. NaOH. Кол-во NaOH, израсходованной на титрование, соответствует кол-ву присутствующего I. Все операции производят в отсутствие  $\text{CO}_2$ . При большом объеме анализируемого р-ра продолжительность р-ции соответственно удлиняют, а при повышении концентрации р-ра — снижают. При определении I бисульфитным методом добавляют к р-ру, содержащему  $\leq 0,75$  ммоль I, 10 мл фосфатного буферного р-ра (0,5 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 0,25 М  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и 20 мл ~0,1 М  $\text{NaHSO}_3$ ). Через 3 мин. приливают 5 мл 0,1 н. HCl и избыток  $\text{NaHSO}_3$  оттитровывают ~0,1 н.  $\text{I}_2$ . Титрование производят быстро, во избежание разложения бисульфитного соединения. При расчете вводят поправку 0,0136/c (%), где c — молярная конц-ия избытка  $\text{NaHSO}_3$  в р-ре. Б. Т.

**72062.** Цветные реакции аминокислот с аллоксаном, изатинном и нингидрином в радиальной хроматографии на бумаге. Сейфер, Орескес (Color reaction of amino acids with alloxan, isatin, and ninhydrin in circular paper chromatography. Saifer Abraham, Oreskes Irwin), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 501–504 (англ.)

Готовили р-ры аминокислот (I) (5 ммоль/л) в 10%-ном  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . 20 мл р-ра каждой I равномерно наносили на площадь диам. 1 см. Каждый из трех дисков фильтровальной бумаги ватман № 1 погружали в р-р одного из реактивов (0,25%-ный р-р нингидрина в ацетоне (II), 0,2%-ный р-р изатина в II, содержащем 4%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , и 0,25%-ный р-р аллоксана в II), подсушивали на воздухе и нагревали 10 мин. при ~100°. При положительной р-ции процесс повторяли при сниженном кол-ве того же р-ра (15, 10 и 5 мл). Если р-ция оставалась положительной, р-р разбавляли в отношении 1:5 и процесс повторяли до отсутствия окрашивания. За предел чувствительности принимали ближайшую, наиболее высокую конц-ию исследуемой I с указанными реактивами. Приведены значения  $R_f$  для I, полученные методом радиальной хроматографии с использованием в качестве проявителей смесей  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  (с 0,1%  $\text{NH}_3$ ) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$  (40:10:50), и чувствительности цветных р-ций с указанными реактивами для 51 аминокислоты. Наилучшие результаты получены при употреблении аллоксана. Одновременное

нанесение указанных реактивов на различные сектора хроматограмм дает возможность осуществить дифференциальное открытие I в смесях.

Б. Т.  
**72063.** Определение перекиси бензоила в полиметилметакрилате. I. Полярографический метод. Такэути, Йокоути, Такайма (ポリメチルメタクリレート中の過酸化ベンゾイルの定量法. 第1報. ポーラログラフ法. 武内次夫, 横内成人, 高山雄二), 分析化学, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 4, 234–237 (япон.; рез. англ.)

Изучен способ полярографич. определения перекиси бензоила. Подобран р-ритель, применяемый в качестве фона, определена высота волны при использовании LiCl или  $\text{KNO}_3$ , как фона. Обсуждены результаты, полученные при полярографич. определении перекиси бензоила после нагревания полимера. Б. Т.

**72064.** Определение перекиси бензоила в полиметилметакрилате. II. Спектрометрия в ультрафиолетовой абсорбции. Такайма (ポリメチルメタクリレート中の B. P. O. の定量法. 第2報. 紫外線分光分析法. 高山雄二), 分析化学, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 5, 290–293 (япон.; рез. англ.)

Изучением спектра поглощения в УФ-области смеси перекиси бензоила (I), мономера и полимера в полиметилметакрилате установлено, что только I имеет максимум поглощения при 276 мμ. При построении кривых поглощения для образцов, содержащих указанных 3 компонента, получены удовлетворительные результаты. Хотя I частично или полностью разлагается при нагревании, но поглощение при 276 мμ изменяется лишь незначительно, что удобно для вычисления кол-ва I до обработки. Обсуждена возможность использования описанного метода для определения других полимеров и перекисей. Б. Т.

**72065.** Ионообменная хроматография стрептомицина на пермутите. Бреслер С. Е., Самсонов Г. В., Коллоид. ж., 1956, 18, № 2, 155–157

Для хроматографич. очистки стрептомицина (I) от органич. примесей в качестве сорбента использован пермутит. Поглощение I пермутитом в динамич. условиях происходит с образованием резкого фронта. Вытеснение I с пермутита выполняли 20%-ным р-ром NaCl; при этом наблюдалось обострение фронта и образование стационарной зоны. При низких конц-иях вытесняющего иона (1 м р-р  $\text{Na}^+$ ) наблюдалось размывание зоны I. М. П.

**72066.** Дейтеризация стероидов и ее применение в анализе методом изотопного разбавления. Джонс, Робинсон, Эрисон, Треннер (Deuterization of steroids and their use in isotope dilution analysis. Jones Stanley L., Robinson Ian D., Arison Byron H., Trenner Nelson R.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 482–483 (англ.)

Метод колич. определения 17-окс-11-дезоксикортикостерона (I) и 17-оксикортикостерона (II) в их смеси, образующейся при ферментативном окислении I до II, состоит в добавлении к анализируемой жидкости определенных кол-в, меченных дейтерием, I и II, экстракционным разделением компонентов и измерении разбавления дейтерия в выделенных стероидах. Для дейтеризации I и II образуют 70%-ной дейтерийсодержащей к-той в присутствии Pt-катализатора. Дейтеризованные ацетаты гидролизуют до спиртов, которые и применяют для анализа. Разделение I и II производят методом противоточной экстракции, применяя в качестве верхней фазы р-р бутилового спирта в изоктане, в качестве нижней фазы — водн. р-р бутилового спирта. Коэфф. распределения I и II составляют соответственно 7,3 и 0,57. Полученные р-ры выпаривают на водяной бане в токе  $\text{N}_2$ , сухие остатки растворяют в горячем этилацетате, р-ры обрабатывают активированным углем и промытой к-той  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , центрифугируют и кристалли-

зуют дважды. Для окончательной очистки, I и II превращают в ацетаты, дважды перекристаллизовывают их из этилацетата, высушивают при 100° в вакууме, сжигают и определяют D в воде методом ИК-спектроскопии. Н. П.

**72067. Хранение хроматограмм аминокислот после опрыскивания раствором нингидрина. Цвейг** (Preservation of ninhydrin-amino acid chromatograms. Z. weig Gunter), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 3, 428 (англ.)

Метод, предложенный для консервации хроматограмм аминокислот (Kawerau E., Wieland T., *Nature*, 1951, 168, 77—78), модифицирован следующим образом: обработанную нингидрином хроматограмму погружают в спирт, р-р, содержащий в 100 мл 1 мл насыщ. водн. р-ра  $\text{CuNO}_3$  и 0,2 мл 10%-ной  $\text{HNO}_3$ . Затем хроматограммы быстро нейтрализуют в парах  $\text{NH}_3$  и сушат на воздухе; после этого их опрыскивают препаратом на основе акриловой к-ты (крилон), выпускаемой в форме аэрозоля. Обработанные хроматограммы стабильны в течение нескольких месяцев. Б. Т.

**72068. Аналитическое применение реакции гистамина и гистидина с сероуглеродом. Заградник, Мансфельд, Соучек** (Analytische Verwendung der Reaktion von Histamin und Histidin mit Schwefelkohlenstoff. Zahradnik R., Mansfeld V., Souček B.), *Pharmazie*, 1955, 10, № 6, 364—367 (нем.)

Изучены полярографич. свойства  $\beta$ -имидазолил- $\alpha$ -дитиокарбаминопропионовой к-ты (I) — продукта р-ции гистидина (II) с  $\text{CS}_2$  и  $\beta$ -имидазолил- $\alpha$ -дитиокарбамата (III) — продукта р-ции гистамина (IV) с  $\text{CS}_2$ . Р-ры I и II приговлялись нагреванием р-ров II и IV с конц-ей  $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$  М до 40° в буферном р-ре с pH 9,1—9,3 с избытком  $\text{CS}_2$  до достижения равновесия. Скорость р-ции устанавливали, полярографически определяя конц-ию I и III.

При исходной конц-ии гистамина  $2,5 \cdot 10^{-3}$  М,  $\text{CS}_2$  — от  $3 \cdot 10^{-3}$  М до избытка нерастворенного в-ва, при 40° кажущаяся константа равновесия р-ции  $\text{CS}_2$  с IV при pH 8,9 составляет 100, при pH 9,7 300. В этих условиях р-ция IV и II с  $\text{CS}_2$  протекает как псевдомолекулярная р-ция. Величина кажущейся константы скорости р-ции в интервале pH 8,7—9,1 — линейная функция конц-ии  $\text{H}^+$ . Форма волны зависит от pH полярографируемого р-ра. Наиболее отчетливые волны получаются при pH 11—13.  $E_{1/2}$  уменьшается с увеличением pH. В интервале конц-ий I и III  $3 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$  М при pH II высота волны — функция конц-ии. При низких конц-иях III иногда наблюдается дополнительная волна, появляющаяся при более положительном потенциале, чем основная. При конц-иях I  $3 \cdot 10^{-5}$ — $1,6 \cdot 10^{-4}$  М при положительных потенциалах также появляется дополнительная волна. При 20—60° высота волны прямо пропорциональна т-ре. Высота основных волн р-ров I и III — линейная функция квадратного корня высоты Hg-резервуара. Р-ция II и IV с  $\text{CS}_2$  обусловлена диссоциацией амфиона и р-цией аниона с  $\text{CS}_2$ . Электродный процесс регулируется диффузией и сопровождается отдачей электрона. Малая разность между величинами  $E_{1/2}$  I и III затрудняет их одновременное полярографич. определение. I и II в р-рах разделяют электрофорезом на бумаге и затем извлекают из электрофореграмм буферным р-ром с pH 11. Д. П.

**72069. Специфическая идентификация аминокислот и витаминов с помощью показателей преломления и эвтектических температур. Применение к хроматографии на бумаге и к определению чистоты продуктов. Лакур, Деланд, Денадува** (Identification spécifique des acides aminés et des vitamines par l'indice de réfraction et la température eutectique. Application à la chromatographie sur papier et au con-

trôle. Lacourt A., Deland N., Depaduwa G.), *Analyt. chim. acta*, 1956, 14, № 2, 100—108 (франц.; рез. англ., нем.)

Показатели преломления и эвтектич. т-ры плавления бинарных сплавов совместно приводят к специфич. идентификации органич. индивидуальных в-в и изомеров; с этой целью изучено большое кол-во витаминов и аминокислот и показано, что анализ всего пятна аминокислот на бумаге легко провести по этим свойствам (преимущества по сравнению с хроматографич. определением значений  $R_f$  показаны на примере ряда к-т). А. З.

**72070. Титриметрические методы определения токоферолов. Лучевская Г. М., Савиннов Б. Г.** Укр. хим. ж., 1956, 22, № 2, 236—238

Рассмотрены иодометрич. и цериметрич. методы определения токоферолов (I). Иодометрич. определение I выполняется после предварительного окисления избытком  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  или  $\text{FeCl}_3$ . Цериметрич. титрование I выполняется 0,01 н. р-ром  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  в присутствии дифениламина или дифенилбензидина как индикатора. Результаты иодометрич. определения I в растительных маслах (после очистки путем омыления и хроматографирования) и  $\alpha$ -токоферола в синтетич. продукте приближаются к результатам, полученным по наиболее точному из существующих методов — железо-дипиридинолому. Данные цериметрич. метода слегка занижены. Т. М.

**72071. Спектрофотометрическое определение диенестрола. Де-Лоренци** (Determinazione spettrofotometrica del dienestrol. De Lorenzi F.), *Boll. chim. farm.*, 1956, 95, № 3, 99—102 (итал.; рез. англ.)

Определение диенестрола (I) основано на наличии максимума в УФ-спектре при 228 мк. 20 мг образца растворяют в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и разбавляют последним до 200 мл. 5 мл этого р-ра после перемешивания разбавляют  $\text{CH}_3\text{OH}$  до 100 мл. Спектрофотометрируют при 228 мк и находят содержание I по калибровочной кривой. Метод пригоден для анализа таблеток I. Погрешность  $\leq 5,6\%$ . Б. А.

**72072. К вопросу об определении алкалоидов спорыньи методом хроматографии на бумаге. Кольшек** (Beitrag zur papierchromatographischen Bestimmung der Mutterkornalkaloide. Kolšek J.), *Mikrochim. acta*, 1956, № 9, 1377—1388 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод разделения и идентификации не растворимых в воде алкалоидов спорыньи основан на хроматографировании смеси на полосках бумаги Шлейхер-Шюль 2043 b (или ватман № 1) шириной 1 см, импрегнированных неподвижным р-рителем — 50%-ным р-ром формамида в этаноле. Хроматографируют методом нисходящей хроматографии, применяя в качестве подвижного р-рителя чистый  $\text{C}_6\text{H}_6$  или смесь с  $\text{CHCl}_3$  (8:2). Проявляют хроматограмму (X) л-диметиламинобензальдегидом с добавкой  $\text{FeCl}_3$ , ускоряющей образование окраски. Дополнительное освещение X УФ-светом в течение 2—3 мин. значительно повышает чувствительность р-ции. Однако даже при кратковременном освещении эрготаминатратора (I) УФ-светом наблюдается его разложение с образованием значительных кол-в лизерговой к-ты (II). Если I освещать в течение нескольких час. светом обычной лампочки накаливания на 60 вт, то наряду с эрготамином (III) и II на X появляется продукт разложения III с  $R_f$  0,04 — люмиэрготамин. Величины  $R_f$  алкалоидов, являющихся основаниями, измеренные при 20° в интервале pH 4—6, резко возрастают с уменьшением кислотности, достигая при pH > 6 почти постоянного значения. Для повышения эффекта разделения окончание полоски суживают в виде языка шириной 2,5 мм и наносят разделяемую смесь на расстоянии нескольких мм от места перехода широкой части в узкую.



Величина  $R_f$  отдельных алкалоидов тем больше зависит от состава смеси, чем большее число компонентов она содержит. В некоторых случаях это приводит к нечеткости границы между зонами Х.

#### 72073. Полярографическое определение метионина.

Нота, Мацуока (ポーログラフ法によるメチオニンの定量法, 能登武治, 松岡學), 分析化学, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 3, 141—144 (япон.; рез. англ.)

Метионин (I), как и его продукты окисления, полярографически не активен; его можно определить, пользуясь  $PbO_2$  в качестве окислителя, так как  $PbO_2$  количественно восстанавливается до  $Pb^{2+}$ . К 1 мл пробы, содержащей 0,01 ммоль I, добавляют 20 мг  $PbO_2$  и 1 мл 7 н.  $HNO_3$ , встряхивают 30—40 мин. при 18—20°, после окончания р-ции приливают 1 мл 3 н.  $HNO_3$  и 0,4 мл 5%-ного р-ра желатин, разбавляют до 20 мл, фильтруют р-р и снимают полярограмму обычным методом. Кол-во I определяют по кол-ву  $Pb^{2+}$ .

М. П. 72074. Простой метод объемного определения теofilлина в лекарственных препаратах. Рунти (Su un semplice metodo di dosaggio volumetrico della teofilina, da sola e nelle sue forme farmaceutiche. Runti C.), Farmaco. Ed. prat., 1956, II, № 4, 218—225 (итал.; рез. англ.)

Метод определения теofilлина (I) в присутствии теоброммина и кофеина, а также в сложных препаратах (амиофиллин, теofilлинат холина, I-глицинат Na) основан на осаждении I в  $CH_3OH$  избытком р-ра  $Cu(CH_3COO)_2$  в  $CH_3OH$  и определении избыточной  $Cu^{2+}$  иодометрич. титрованием.

М. П. 72075. Фотоколориметрическое определение белого стрептоцида, натрий-сульфацила и новокаина. Кривокова Н. И., Мед. пром-сть СССР, 1956, № 2, 41—44

Разработаны фотоколориметрич. методы определения белого стрептоцида (I), Na-сульфацила (II) и новокаина (III) на основе р-ции азосочетания. В качестве второго компонента азосочетателя использован хинозол (IV) (сульфат 8-оксихинолина). Конц-ии компонентов р-ции: 0,1 н.  $HCl$ , 0,001 М р-р  $NaNO_2$ , 0,05%-ный р-р IV и 0,1 н.  $NaOH$ . Диазотирование и азосочетание проводили при 18—20°. Диазотирование продолжается 2 мин. для I и II и 30 сек. для III, азосочетание практически мгновенно. К 0,05%-ному р-ру I (0,02—0,07 мл) или 0,05%-ному р-ру II (0,05—0,09 мл) прибавляют 0,25 мл  $HCl$  и 0,5 мл р-ра  $NaNO_2$ , взбалтывают 2 мин., прибавляют 0,3 мл р-ра IV, 0,5 мл р-ра  $NaOH$  и разбавляют до 10 мл. После перемешивания окрашенный р-р переносят в кювету фотоколориметра. Для определения III к 0,05%-ному р-ру последнего (0,07—0,13 мл) прибавляют 0,25 мл  $HCl$  и 0,5 мл р-ра  $NaNO_2$ , взбалтывают 30 сек., прибавляют 0,1 мл р-ра IV, разбавляют до 7—8 мл, прибавляют 1 мл р-ра  $NaOH$  и разбавляют до 10 мл. Точность определений  $\pm 5\%$ .

Б. Ш. 72076. Массовые спектры метилметакрилата, метилового эфира изомасляной кислоты и метакриловой кислоты. Араки, Такаяма (メチルメタクリレート,  $\alpha$ -オキシイソ酪酸メチル, メタクリル酸の質量スペクトル. 荒木峻, 高山雄二), 工業化学雑誌, Koré Kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 10, 775—777 (япон.)

Для определения примесей в мономерном метилметакрилате использован масс-спектрометр Консолидейт Инджиниринг 21-103А, т-ра ионного источника  $250 \pm \pm 0,25^\circ$ ; энергия ионизации электронов 70 эв. Анализируемые в-ва вводили с помощью капиллярной пипетки и Hg-затвора. Снимали массовые спектры метилметакрилата и предполагаемых примесей: метилового эфира  $\alpha$ -оксизомасляной к-ты и метакриловой к-ты, полученных многократной перегонкой метилметакрилата и технич. метакриловой к-ты. Массовый спектр метилметакрилата: мол. ион,  $m/e = 100$ ; максим. ионный ток

$m/e = 41/[H_2C : C(CH_3) - 1]^+$ , 39, 69/[ $H_2C : C(CH_3)CO - 1]^+$ , и 100. Массовый спектр метилового эфира  $\alpha$ -оксизомасляной к-ты: мол. ион,  $m/e = 118$ ; максим. ионный ток  $m/e = 59$  (43 и 39). Массовый спектр метакриловой к-ты: мол. ион,  $m/e = 86$ , максим. ионный ток  $m/e = 39$  и 41 (37, 38, 40, 45 и 69). Во всех спектрах наблюдается большое число пиков с дробными массами, соответствующие различным метастабильным ионам. Полученные результаты говорят о том, что использованные эталоны пригодны для колич. определения примесей.

Е. Ф. 72077. Остаточная активность 3-амино-1,2,4-триазола в почвах. Санд (Residual activity of 3-amino-1,2,4-triazole in soils. Sund Kenneth A.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 1, 57—60 (англ.)

Изучена скорость исчезновения (разложения) из почвы 3-амино-1,2,4-триазола (I) в зависимости от ее свойств и его токсичности для растений (рассады томатов). Разработан колориметрич. метод определения I. В основе метода лежит р-ция I с нитропруссидным реактивом (II): окраска р-ров подчиняется закону Бера. Р-ция дает положительные результаты при конц-ии I 1:1000. Реактив готовят смешением (в отношении 2:2:1:5) р-ров:  $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$  59,6 г/л,  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  84,4 г/л, 10%-ного  $NaOH$  и 3%-ного  $H_2O_2$ . Р-ры смешивают за 15 мин. до употребления. Оптимум pH 10,8—11,2; для этого к 100 мл II прибавляют 1,2 мл  $CH_3COOH$ ;  $\lambda$  (макс.) 634 мμ. Измерения производили в электрофотометре Фишера с фильтром 650 мμ, с кюветой длиной 23 мм. Для построения калибровочной кривой применяли р-р I с конц-ией 0,200 г на 2 л. 1—16 мл стандартного р-ра разбавляли до 70 мл, прибавляли по 3 капли 10%-ного р-ра  $NaOH$  и по 10 мл II. Разбавляли до 100 мл; через 45 мин. фильтровали и измеряли светопоглощение. При конц-иях I  $\leq 1,6$  мг в 100 мл получали воспроизводимые результаты; при больших конц-иях требовалась более длительная выдержка. Исследовано 6 типов почвы. Установлено, что скорость исчезновения из почвы пропорциональна обменной емкости почвы и содержанию глины. Сделано предположение, что I участвует в ионном обмене почвы и образует комплексы с металлами.

Б. М. 72078. Быстрое определение содержания этилацетата и этилового спирта в смеси ацетат — спирт — вода по удельному весу и содержанию воды по Фишеру. Применение метода Карла Фишера определения воды к некоторым анализам. Буржоль (Détermination rapide du taux d'acétate d'éthyle et d'alcool éthylique dans un mélange acétate — alcool et eau d'après la densité et le taux d'eau au Fischer. Application de la méthode de Karl Fischer de dosage de l'eau à quelques analyses. Bourjol Georges), Mém. poudres, 1955, 37, 459—463 (франц.)

Для определения содержания этилацетата (I) и этанола (II) в смеси с водой (III) составляют треугольную диаграмму, по которой, зная уд. вес и содержание воды, определяют состав смеси. Для составления этой диаграммы были подготовлены синтетич. смеси чистых указанных компонентов. Сначала готовили двойные смеси I—III, взвешивая отдельно каждый из компонентов, определяя их уд. вес при 15° и содержание воды по методу Фишера (100 г I растворяют максимально 3,07 г III при 20°). Аналогичным образом получали смеси I—II (смешиваются во всех отношениях) и затем тройные смеси I—II—III, по которым и строили диаграмму. Теперь достаточно точно определить уд. вес и кол-во III по методу Фишера, чтобы найти содержание I и II. I должен быть нейтр. и не содержать формиата.

М. П. 72079. Метод анализа прямых и кислотных азокрасителей. Красовицкий Б. М., Островская Б. И.

Переяслова Д. Г., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 2, 216—218 (рез. англ.)

Р-р 0,05—0,1 г красителя (I) в 15—30 мл воды нагревают до 50° и прибавлением избытка 0,1 н. р-ра хлоргидрата бензидина (II) осаждают бензидиновую соль I. Титр II устанавливают потенциометрически по  $\text{NaNO}_2$  (РЖХим, 1955, 49252). Осадок отфильтровывают, промытые воды присоединяют к фильтрату и разбавляют до 100 мл. Аликвотную часть полученного р-ра титруют из микробюретки потенциометрически 0,01 н. р-ром нитрита, установленным по сульфаниловой к-те. Содержание I (в %) рассчитывают по ф-ле  $X = [100(10a - b) / (V \text{ (колбы)} / V \text{ (пипетки)})] / c$ , где  $a$  — кол-во 0,1 н. II, взятого для осаждения I,  $b$  — кол-во 0,01 н. нитрита (в мл), израсходованное на титрование избытка II,  $c$  — вычисленное кол-во II (в мл), необходимое для осаждения навески 100%-ного I. Метод применим для анализа всех I, содержащих сульфогруппы и образующих в воде нерастворимые бензидиновые соли; погрешность  $\leq 3\%$ . Т. Б.

72080. К хроматографии на бумаге и ионофореу на бумаге различных местных анестезирующих средств ряда прокаина и их продуктов расщепления. Вагнер, Циммер (Zur Papierchromatographie und Papierionophorese verschiedener Lokalanästhetica der Procainreihe und ihrer Spaltprodukte. Wagner G., Zimmer U.), Pharmaz. Acta helv., 1955, 30, № 10-11, 385—407 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Хроматографирование на бумаге Гесснер и Крейцберг по восходящему методу с проявителями, состоящими: 1) из 150 мл  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , 75 мл 25%-ной  $\text{HCl}$  и 135 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 2) из 150 мл  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , 100 мл 25%-ной  $\text{HCl}$  и 135 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , приводит лишь к частичному разделению местных анестезирующих средств (I) ряда прокаина. Величины  $R_f$  в этих проявителях для павокаина, ларокаина, тутокаина, прокаина (новокаина), оксипрокаина, хлорпрокаина, анестезина, прокаинамида (новокамида) и кокаина равны соответственно: 0,71; 0,59; 0,53; 0,34; 0,37; 0,50;  $\sim 1$ ; 0,33 и 0,84 в первом р-рителе и 0,88; 0,79; 0,77; 0,63; 0,63; 0,71;  $\sim 1$ ; 0,62 и  $\sim 1$  во втором. Несколько лучшее разделение достигнуто при хроматографировании на бумаге, предварительно пропитанной кислым фосфатным буферным р-ром с рН 5,0 и с проявителем, состоящим из насыщ. водой  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Величины  $R_f$  в этом р-рителе для того же ряда I равны соответственно: 0,86; 0,70; 0,59; 0,38; 0,41; 0,62;  $\sim 1$ ; 0,25; и 0,70. Идентификация I облегчается разделением их продуктов омыления, представляющих собой различные аминокислотные к-ты, на бумаге, предварительно пропитанной фосфатным буферным р-ром с рН 8,0, а также применением подходящих окрашивающих реактивов. Ионофорез позволяет разделить лишь немногие I. Наилучшие результаты получены на полосках бумаги (Шлейхер и Шюль 2043 а), пропитанных фосфатным буферным р-ром с рН 5,0 или 6,0 (размер полос  $5 \times 50$  см, напряжение 210 в, продолжительность разделения 6 час.). Ионофоретич. подвижности приведенного выше ряда I при рН 5,0 равны соответственно: +6,0; +6,0; +6,1; +7,4; +6,4; +6,2; —; +6,7; и +7,4 (знак (+) обозначает катионную подвижность). Соответствующие различным I аминокислотные к-ты обладают большей частью анионной подвижностью, что допускает более четкое отделение их от неомыленных I. А. Г.

72081. Анализ связующих на основе смесей алкидных и азотсодержащих смол методом спектрофотометрии в инфракрасной области. Миллер, Шрив (Infrared analysis of paint vehicles based on alkyd-nitrogen resin blends. Miller C. D., Shreve O. D.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 200—201 (англ.)

Отшлифованную пластинку поваренной соли покрыва-

ют тонкой сплошной пленкой р-ра смолы или центрифугированного связующего. Для испарения р-рителя пластинку помещают на 1 час в вакуумтермостат при 60° и 1 мм рт. ст. Спектр в области 2—15  $\mu$  изучают сначала качественно для оценки присутствующей смолы. В отсутствие посторонних включений снимают спектр в интервалах 13,5—11,5 и 7—5  $\mu$  при такой толщине пленки, что измеряемое поглощение при каждой аналитич. длине волны соответствовало интервалу точных замеров. Измеряют значения поглощения  $A_{I,II}$  и  $A_{III}$  для алкидной (5,8  $\mu$ ), мочевино-формальдегидной (6,1  $\mu$ ) и меламино-формальдегидной (12,5  $\mu$ ) и ведут расчет по ф-ле: % алкида =  $100 A_I / (A_I + A_{II} + A_{III} / a_{III})$ , где  $a_I$ ,  $a_{II}$  и  $a_{III}$  — предварительно установленные значения уд. поглощения. Содержание мочевино- и меламино-формальдегидных смол вычисляют по аналогичным ф-лам. Результаты, полученные при анализе синтетич. смесей, показывают, что описанный метод точен и может найти практич. применение. Б. Т.

72082. Микроопределение метилового спирта в воздухе и в биологических средах. Фабер, Трюо (Microdosage de l'alcoométhylque dans les atmosphères et les milieux biologiques. Fabre René, Truhaut René), Arch. malad. profess., 1955, 16, № 4, 369—374 (франц.)

Разработан специфич. метод микроопределения  $\text{CH}_3\text{OH}$ , основанный на его окислении с помощью  $\text{KMnO}_4$  в фосфорнокислой среде. Образующийся  $\text{CH}_2\text{O}$  определяют по р-ции Игдзайва с хромотроповой к-той по появлению фиолетово-красной окраски при нагревании в сернокислой среде. Высшие гомологи, в частности ацетальдегид, определению не мешают. Желтую окраску дают глицириновый альдегид, фурфурол и сахара. Окисление  $\text{CH}_3\text{OH}$  до  $\text{CH}_2\text{O}$  ведут при т-ре таяния льда. К 2 мл исследуемого р-ра добавляют 0,5 мл 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0,05 мл 5%-ного р-ра  $\text{KMnO}_4$ , перемешивают 5 мин., обезвреживают р-ром  $\text{NaHSO}_3$  и при охлаждении приливают 5 мл р-ра хромотроповой к-ты (5 г к-ты растворяют в 100 мл воды, перед употреблением 4 мл р-ра разбавляют  $\sim 15$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 100 мл). Затем 30 мин. нагревают на водяной бане. Охлаждают, разбавляют 9 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 10 мл и фотометрируют фотометром Пульфриха с фильтром S 57. При определении  $\text{CH}_3\text{OH}$  в воздухе последний пропускают через воду; из биол. материалов  $\text{CH}_3\text{OH}$  отгоняют с паром из среды, содержащей пикриновую или вольфрамную к-ту. С. Я.

72083. Газовая фаза папиросного дыма. Выделение и определение общего количества альдегидов. Туи (Gaseous phase of cigarette smoke. Isolation and analysis for total aldehydes. Touey George P.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 11, 1788—1790 (англ.)

200 шт. каждого из четырех сортов американских папирос (II) со средним весом  $\sim 1,2$  г и с содержанием в  $12 \pm 0,5\%$  влаги выкуривали с помощью автоматич. аппарата. Скорость просасывания воздуха через II составляла 1050 л/мин, падение давления на II  $\sim 75$  мм вод. ст. Дым от II пропускали сначала через фильтр из мягкой, специально обработанной бумаги с тонким асбестовым волокном, на котором задерживалось  $> 99\%$  твердо-жидкой фазы, затем — через две промывалки с 0,4%-ным р-ром димедона в ацетатной буферной смеси с рН 5,8 (1 объем 0,3 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 17,3 объема 0,3 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ). По окончании выкуривания серию II рН объединенного р-ра из промывалок, содержащего поглощенные альдегиды (А) (формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид и т. д.), доводили 10%-ной  $\text{HCl}$  до 3,9 и оставляли на 24 часа. Выпавший смешанный осадок бис-димедоновых производных А после промывания водой, сушки при 100° и охлаждения над  $\text{CaCl}_2$  взвешивали и вычисляли общее содержание про-

изводных А (из расчета на ацетальдегид). Результаты показали, что последняя величина для всех сортов П составляет 8—9 мг на 10 шт. П или 1,9—2,2 мг на 1 л газовой фазы дыма П. А. Г.

**72084. Определение высококипящих парафиновых углеводородов в загрязненной воде. Лудзак, Уитфилд (Determination of high boiling paraffin hydrocarbons in polluted water. Ludzack F. J., Whitfield C. E.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 157—160 (англ.)**

Аппарат состоит из колбы для кипячения р-рителя, колонки для экстракции (Э) с седлами Берля и слоем стеклянной ваты (СВ) в 1—2 см, охлаждаемого водой холодильника (Х), фильтра из активированного угля и фильтра из пористого стекла. 1 л пробы вносят в экстрактор. Поверхность раздела р-ритель — проба должна находиться на расстоянии 2—3 см над СВ. Добавляют конц. HCl до pH пробы  $\leq 3,5$ , присоединяют Х к экстрактору и опускают трубку для ввода воздуха на 2—6 см ниже поверхности раздела. При продолжительности разрушения эмульсии  $\leq 1$  часа, продолжительность Э 4 часа. К концу Э трубку для воздуха и Х споласкивают свежим р-рителем, через фильтр со СВ переливают р-р в делительную воронку и добавляют 10 г безводн.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Высушенный экстракт фильтруют с отсасыванием, переносят по частям в колбу прибора Сокслета, быстро отгоняют  $\sim 10$  мл, упаривают на паровой бане до 2 мл в токе  $\text{N}_2$  или воздуха. Экстракт спектрофотометрируют в ИК-области ( $2925\text{ см}^{-1}$ ). Данные о качеств. составе и примерные колич. данные получают на основе положения и интенсивности отдельных полос спектра. Затем пробу концентрируют до 2—3 мл, колонку из активированной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  смачивают 20 мл  $\text{CCl}_4$  и после стекания р-рителя добавляют пробу и р-ритель для получения 30 мл вытекающего р-ра. После концентрирования этого р-ра, в котором находится только смесь углеводородов, снова производят ИК-анализ. Р-ром сравнения служит октадекан. Метод позволяет определить кол-во, тип и состав остатков нефти в

присутствии смешанных компонентов в загрязненных водах. М. П.

**72085. Количественное определение ускорителей вулканизации. Ямадзи (加硫促進劑の定量分析に就て, 山路功), Япон. Гому Кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1954, 27, № 4, 255—264 (япон.)**

Описаны кондуктометрич. методы определения дитиокарбамината, тетраметилтирамдисульфида, тетраметилтираммоносульфида, меркаптобензотиазола, дифенилгуанидина и др. и кондуктометрич. методы анализа смесей меркаптобензотиазола и дитиокарбамата, дитиокарбамата и тирамдисульфида, дифенилгуанидина и меркаптобензотиазола, дифенилгуанидина и циклогексил-аммонийциклогексилдитиокарбамата. А. Б.

**72086. Анализ кселидиновой фракции методом спектрометрии в инфракрасной области. Танака, Аракава, Иосимура (赤外線吸収スペクトルによる分溜キシリジンの分析. 田中誠之, 荒川久一, 吉村甲二) 分析化学, Бунсёки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 3, 145—149 (япон.; рез. англ.)**

Для выяснения состава кселидиновой фракции каменноугольного дегтя применены метод спектрометрии в ИК-области и проверка хим. методом. Установлено, что данная фракция содержит  $\sim 30\%$  сырых фенолов дегтя и третичных оснований, причем первые в основном состоят из фенола. После очистки фракция состояла из 6 изомеров. Анализ 4 проб указал на присутствие (в %): 1,3,5-изомера 33—40; 1,3,4-изомера 18—21; 1,2,3-изомера 12—18; 1,2,4-изомера 13—17; 1,4,2-изомера 11—13; 1,3,2-изомера 0—3. При колич. анализе максим. отклонение составляло 2%. М. П.

См. также: Хроматография 20730—20732Бх, 20734Бх. Технич. анализ 73463, 73509; 20758Бх, 20776Бх. Др. вопр. 72952, 72969—72970; 20725Бх, 20727Бх, 20733Бх, 20741Бх, 20744Бх, 20747Бх, 20749—20751Бх, 20755Бх, 20757Бх, 20759Бх, 20760Бх, 20762Бх, 20764Бх, 20765—20768Бх, 20770Бх, 20774Бх, 20775Бх, 20780Бх, 20781Бх

## ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

**72087. «Ахема» XI — выставка химической аппаратуры. Фусе (Achema XI — Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen. Fuß K.), Brauwelt, 1955, B95, № 44, 705—708 (нем.)**

Описано лабор. хим. оборудование, экспонированное на выставке во Франкфурте на Майне (с 14 по 22 мая 1955 г.). А. Л.

**72088. Выставка микрохимической аппаратуры (Вена, июль 1955). Деркш, Вейзер (Die Ausstellung mikrochemischer Geräte im Rahmen der Mikrochemie-Tagung 1955. Derkosh J., Weiser M.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 1096—1103 (нем.)**

Краткий обзор экспонатов. В. М.

**72089. Лаборатория высокомолекулярной химии физико-технологического факультета Осакинского городского университета. — (大阪市立大学理工学部高分子化学教室), Япон. Гому Кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1956, 29, № 2, 125—126 (япон.)**

**72090. Новые простые лабораторные приборы. Эгли (Neue einfache Geräte im Laboratorium. Egli Robert A.), Chimia, 1956, 10, № 2, 20—42 (нем.)**

Даны описания и чертежи: газового термостата, способного сохранять постоянную т-ру водяных и масляных бань с точностью до  $\pm 1^\circ$  и для т-р свыше  $250^\circ$ ; ре-

гулятора газового давления газовых горелок; регулятора уровня воды водяной бани; капельного регулятора, позволяющего с помощью конич. клапана капать жидкости в реакционные смеси на протяжении продолжительного промежутка времени; пароструйного вакуум-насоса, позволяющего с помощью конич. клапана капать жидко-эвакуировать до  $\sim 2$  мм рт. ст.; циркуляционного насоса для системы ледяного охлаждения; вакуумного сублимационного аппарата, препятствующего обратному падению сублимированных кристаллов в сублимационную колбу. В. М.

**72091. Лабораторное оборудование. Узкогорлые вертикальные склянки без шлифа для лабораторий. Проект стандарта. — (Laboratoriumsgeräte. Enghals-Standardflaschen ohne Schliff für Laboratorien. Normen-Entwurf, November, 1955, DIN 12035), Chem.-Ing.-Techn., 1956, 28, № 3, 235 (нем.)**

**72092. Организация химических экспериментальных работ в промышленных лабораториях. Сёлтофт (Om organisation af kemisk forsøgsarbejde i et industrilaboratorium. Søltøft P.), Kemisk, 1956, 37, № 4, 33—36 (дат.)**

**72093. Обращение с реактивами и лабораторным стеклом. Красейко (Obchodzenie się z odczynni-**



- kami i szklem laboratoryjnym. Krasiejko Kazimierz), Przegl. mleczarski, 1956, 4, № 4, 12—14 (польск.).
72094. Меры предосторожности при прецизионном взвешивании. Бенедетти-Пихлер (Bei Präzisionswägungen zu beachtende Vorsichtsmaßregeln. Benedetti-Pichler A. A.), Mikrochim acta, 1956, № 1-3, 565—576 (нем.; рез. англ., франц.).
72095. Отношение химии к оптике. Шульц (Beziehungen der Chemie zur Optik. Schulz H.), Chem. Rundschau, 1955, 8, № 18, 382—383 (нем.).
- Популярно излагаются требования, предъявляемые инструментальной оптикой к качеству оптич. материалов. Обсуждаются способы защиты оптич. деталей от хим. и термич. воздействий. В. Л.
72096. Автоматические операции. Паттерсон (Automatic operations. Patterson Gordon D., Jr), Analyst. Chem., 1955, 27, № 4, Part II, 574—589 (англ.).
- Обзор. Библ. 480 назв. А. Б.-З.
72097. Изготовление лабораторных измерительных приборов. Мики (計量器の試作. 三木 一郎), 分析化学, Бунсёки какаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 4, 230—231 (япон.).
72098. Методы исследования ширины линий комбинационного рассеяния света и их применение. Бажулин П. А., Раутман С. Г., Соколовская А. И., Сушинский М. М., Ж. Эксперим. и теор. физики, 1955, 29, № 6, 822—829.
- См. РЖХим, 1955, 51257. В. А.
72099. Измерение интенсивности спектра комбинационного рассеяния. I. Фотоэлектрический саморегистрирующий спектрограф комбинационного рассеяния. Морино, Миягава, Амая, Ямагути, Вада, Маэда. II. Относительные интенсивности линий комбинационного рассеяния в бинарных смесях. Морино, Миягава, Вада, Есида. III. Измерение степеней деполаризации и абсолютного соотношения интенсивности линий комбинационного рассеяния. Морино, Вада, Есида (ラマンスペクトルの強度測定・第1報・ラマンスペクトル強度測定用分光器の製作・森野米三, 測田一郎, 天谷和夫, 山口一郎, 和田昭允, 前田敏二・第2報・二成分系の濃度比とラマン線の強度比について・森野米三, 宮川一郎, 和田昭允, 吉田和夫・第3報・ラマン線の偏光解消度と絶対強度の測定・森野米三, 和田昭允, 吉田和夫), 日本化学雑誌, Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 8, 861—863; № 10, 1071—1073, 1073—1078 (япон.).
- I. Подробное описание прибора и его электрич. схемы.
- II. Измерены интенсивности линий комб. расс. (ЛКР) смесей  $\text{CCl}_4$ -бензол, хлороформ-бензол. Интенсивность линий вычислялась как высота пиков, умноженная на половину его ширины. Интенсивность фона вычислялась таким образом, что отношение интенсивности ЛКР одного в-ва не зависело от его конц-ии. Поляризационная характеристика спектрометра и степень деполаризации ЛКР не существенна, так как решающими являлись относительные интенсивности ЛКР. Чувствительность фотоумножителя примерно постоянна в области 4000—5000 Å. Изменение чувствительности во времени при измерении интенсивностей было дополнительно уменьшено. Благодаря этим предосторожностям выдержана строгая пропорциональность между отношениями конц-ий и отношениями интенсивностей.
- III. Дано описание и теоретич. расчет аппаратуры для определения степени деполаризации и абс. отношения интенсивностей ЛКР. Проведены измерения на  $\text{CCl}_4$ , бензоле, хлороформе.
- Chem. Abstrs, 1954, 11193i, 13428e, 13428g. Masai Kubo
72100. Импульсная техника в микроволновой спектроскопии. Дик, Ромер (Pulse techniques in microwave spectroscopy. Dicke R. H., Romer R. H.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 10, 915—928 (англ.).
- После воздействия импульса высокочастотного поля при частоте, близкой к резонансной частоте спектральной линии, газ переходит в состояние, в котором он излучает высокочастотную энергию. (Аналогичные явления имеют место при наблюдении спинного эха в ядерном магнитном резонансе). В работе дана теория этого явления для газа, заключенного в объемном резонаторе или в отрезке волновода, причем сначала квантовомеханич. путем вычисляется осциллирующий дипольный момент единицы объема возбужденного газа, а затем классич. методом находится излучаемая энергия. Для наблюдения излучения возбужденного газа построен спектроскоп и дан расчет его чувствительности и разрешающей силы. Для стабилизации частоты клистрона в работе применен видоизмененный стабилизатор Паунда. Б. О.
72101. Установки для фотоэлектрической регистрации спектров комбинационного рассеяния. Брандмюллер, Мозер (Anordnungen zur photoelektrischen Registrierung von Raman-spektren. Brandmüller Josef von, Moser Heribert), Z. angew. Phys., 1956, 8, № 2, 95—104 (нем.).
72102. Люминесцентная гетерохромная фотометрия в ультрафиолете. Кондильенко И. И., Стеценко Б. Н., Наук. зап. Київськ. ун-та, 1955, 14, № 8, 137—140.
- Видоизменен и упрощен метод Л. Н. Ананьевой и А. А. Шишловского (Докл. АН СССР, 1937, 17, 183) для измерения распределения энергии в спектре источника света в УФ-области. Вместо люминесцирующей пластинки, приводимой в контакт с фотоэмульсией, авторы наносили слой люминофора в виде вязкой массы (смесь 1,5 мл спирт. р-ра салицилового натрия при конц-ии 0,5 г/см<sup>3</sup> и 3 мл водн. р-ра агар-агара при конц-ии 0,15 г/см<sup>3</sup>) непосредственно на фотоэмульсию. После фотографирования люминесценции, возникшей при освещении фотослоя в спектрографе от исследуемого источника, слой смысывался в теплой воде. Для точных измерений такой слой пригоден лишь при  $\lambda > 210 \text{ мк}$ ; при меньших  $\lambda$  имеет место некоторое поглощение света агар-агаром, что, однако, не препятствует качеств. изучению спектра и в этой области. Приведено распределение энергии в спектре ртутной лампы СВДШ-250 в области 243—365 мк, измеренное описанным способом. А. К.
72103. Использование вычислительной машины Hollerith для анализа спектроскопических термов. Бови, Нотт (The use of Hollerith computing machines in spectroscopic term analysis. Bovey L. F. H., Nott C. W.), Repts Atomic Energy Res. Establ., 1956, № C/R 1334, 8 pp., ill. (англ.).
- Обсуждаются возможности применения вычислительной машины к анализу термов эмиссионного спектра. Предлагаемый метод анализа распадается на 3 ступени. Сначала измеряются длины волн линий спектра, которые переводятся в длины волн для вакуума, и находятся обратные величины длин волн. Затем находятся все разности, которые группируются в отдельные группы. Все эти операции являются в основном механич. процессами, которые выполняются с помощью вычислительной машины. Обсуждаются результаты применения этого метода к анализу редкоземельных металлов. В. Л.
72104. Исследования в области источников света для спектрального анализа. IV. Высоковольтная искра с электронным управлением и ее электрические характеристики. Бардоц (Investigations concerning light sources for spectrum analysis. IV. High-voltage

spark source with electronic control and its electrical characteristics. Bardócz A.), Spectrochim. acta, 1955, 7, № 5, 307—320 (англ.)

Работы по улучшению управления условиями разряда в высоковольтной искре (часть III. РЖХим, 1955, 728) привели к созданию искрового источника для спектрального анализа с электронным управлением. Управление источником осуществляется посредством контрольного искрового промежутка, питаемого от тиратрона. Энергия возбуждения не проходит через тиратрон, который служит только для управления контрольным искровым промежутком. Тиратрон питается от импульсного генератора, посредством которого возможно изменение частоты разрядов. Разработаны управляющие схемы с однократным и двукратным контрольным искровым промежутком. Новая конструкция искрового источника позволяет получать искровой разряд как с низкой, так и с высокой энергией возбуждения. Приведены подробные электрич. характеристики схем описываемых источников. В. Л.

**72105. Анализаторы для инфракрасных лучей.** Руир (Les analyseurs infrarouges. Rouir E. V.), Ind. chim. belge, 1956, 21, № 3, 221—234 (франц.; рез. фламанд., нем., англ.)  
Обзор. Библ. 9 назв.

**72106. Получение зеркал для измерения коэффициента отражения в красной и дальней инфракрасной частях спектра.** Хасс, Шрёдер, Тернер (Mirror coatings for low visible and high infrared reflectance. Hass Georg, Schroeder H. H., Turner A. F.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 1, 31—35 (англ.)

Обсуждено влияние многослойных покрытий на характер отражения света металлич. поверхностями и предложены два способа получения фильтрующих зеркал, задерживающих нежелательную видимую радиацию в ИК-аппаратуре. По первому способу Al-зеркало покрывается пленками Ge и SiO<sub>2</sub>, каждая из которых имеет толщину  $\frac{1}{4}\lambda$ ; при этом видимая радиация снижается до 2% и коэфф. отражения повышается от 5 до 90% в интервале 0,7—1,2  $\mu$ . По второму способу поверхность Al-зеркала покрывается двумя пленками диэлектрика, разделенными полупрозрачным слоем металла (Al—SiO—Al—SiO); при этом граница коротковолнового отражения перемещается от 0,4  $\mu$  до 1,5  $\mu$  и для радиации с длиной волны  $> 3 \mu$  достигается  $> 90\%$  отражения. Л. Б.

**72107. Вакуумный штамп для прессовки бромистого калия.** Хаусдорф (An evacuable die for the pressed potassium bromide technique. Hausdorff Harry), Appl. Spectroscopy, 1954, 8, № 3, 131—132, 134, 136 (англ.)

Подробно описана конструкция вакуумного штампа (ВШ) для прессовки прозрачных дисков диам. 13 и толщиной 0,7—1,00 мм из КВг с добавкой 1—5% исследуемого в-ва. ВШ состоит из матрицы и пуансона, находящихся внутри разрезного конуса. Эти детали заключены в массивный корпус. Вакуумными уплотнениями служат резиновые кольца. Толкатель пуансона пропускается через резиновый манжет. Давление  $\sim 10^3$  кг/см<sup>2</sup> создается гидравлич. прессом. Откачка производится в процессе повышения давления. Для получения качеств. дисков рекомендуется работать с х. ч. КВг. Получение монодисперсных порошков производится по ранее описанному методу (Schiedt U., Z. Naturforsch., 1952, 76, № 5, 270). Наиболее плотное распределение частиц в диске достигается при применении в процессе штамповки электромагнитного вибратора. А. Б.-З.

**72108. Непрерывный масс-спектрографический анализ газов в вакуумной печи.** Ландсберг, Эшер, Докинс (Kontinuierliche massenspektrographische Gasanalyse in einem Vakuumofen. Landsberg H.,

Escher E. E., Dawkins St. A.), Vakuum-Technik, 1956, 5, № 1-2, 1—7 (нем.)

Разработана система отбора пробы в масс-спектрометр, позволяющая вести непрерывный анализ газов в вакуумной печи в широком диапазоне давлений. При давлении  $> 1 \mu$  рт. ст. отбор пробы производится через капилляр с откачкой дополнительным насосом из области перед входом в ионный источник масс-спектрометра. Для перекрытия всего диапазона рабочих давлений  $> 1 \mu$  рт. ст. служит набор капилляров разного диаметра. При давлении в печи  $\leq 1 \mu$  рт. ст. отбор пробы производится через диффузионную трубку (ДТ). С целью сокращения длины ДТ и, благодаря этому, увеличения быстроты реакции анализатора на изменение состава смеси, газ из вакуумной печи вводится в ДТ через подводный трубопровод посредством механич. насоса; последний должен быть отключен при давл. 40—50  $\mu$  рт. ст. во избежание обратной диффузии паров масла. В. В.

**72109. Измерение окрасок.** Григорович (Măsurarea culorii. Grigorevici Radu), Metrol. apl., 1956, 3, № 2, 3—9 (рум.; рез. русс., франц.)

Изложены эксперим. и теоретич. основы трихроматич. систем величин и единиц, применяемых для колич. характеристики окрасок, а также методы вычисления и измерения окрасок при помощи трихроматич. колориметров. Описан предложенный автором колориметр, сконструированный в РНР, и указаны научные и практич. применения колориметрии. Резюме автора.

**72110. Измерение градиента оптического пути с помощью интерференции лучей, проходящих через двоякопреломляющий кристалл.** Ингельстам (Measurements of optical path gradients by means of birefringence interferences. Ingelstam Erik), Arkiv fys., 1955, 9, № 3, 197—226 (англ.)

Измерен градиент оптич. пути света при использовании двоякопреломляющих кристаллов кальцита и кварца. Описана конструкция прибора для непосредственного измерения разности фаз интерферирующих лучей. Описанный метод применяется для измерения градиента прозрачных, твердых и жидких образцов. В. Л.

**72111. Влияние полного отражения на диафрагме Соллера на разрешающую силу рентгеновского спектрографа.** Драгокоупил (Drahokoupil Jifi), Чехосл. физ. ж., 1956, 6, № 1, 35—38 (рез. англ.)

Исследовано влияние полного отражения от внутренней поверхности коллиматора (из стеклянных или никелевых трубок) и от внутренней поверхности диафрагмы (Soller W., Phys. Rev., 1924, 24, 158) на уменьшение разрешающей силы рентгеновского спектрографа. Полное отражение в диафрагме Соллера полностью подавлялось обработкой поверхности алюминиевой фольги диафрагмы наждачной бумагой. А. Л.

**72112. К методам изготовления снимков исследования макроструктуры при помощи рентгеновских и гамма-лучей.** Конкой (Angaben zu den Aufnahmeverfahren mit Röntgen- und Gammastrahlen bei der Grobstrukturuntersuchung. Konkoly T.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1955, 13, № 3-4, 373—391 (нем.; рез. русс., англ., франц.)

Изучались различные комбинации пленок и усиленных экранов с целью получения наименьшей внутренней нерезкости и большой контрастности при облучении рентгеновскими лучами и  $\gamma$ -лучами. Исследования показали, что пленки Agfa Texo и Agfa Laue имеют одинаковую внутреннюю нерезкость. Нерезкость при отсутствии усиленных экранов сильно возрастает для  $\gamma$ -лучей. Для пленки, помещенной между усиленными экранами из вольфрамата кальция, внутренняя нерезкость в области 160 кв значительно больше,

чем при более мягком излучении. Свинцовые усиленные экраны для  $\gamma$ -лучей снижают контрастность на 10%, улучшают внутреннюю резкость на 30—44%, сокращают продолжительность экспозиции на 41%, поэтому целесообразно применять такую комбинацию.

И. О.

**72113. Новые приемы получения рентгенограмм с малыми углами рассеяния. III. Краткий** (Neues Verfahren zur Herstellung von blendenstreuungsfreien Röntgen-Kleinwinkel-aufnahmen. III. Kratky O.), Kolloid-Z., 1955, 144, № 1-3, 110—120 (нем.)

Подробно описана рентгеновская камера для изучения рассеяния рентгеновского излучения под малыми углами, в которой съемка производится в стороне от первичного рентгеновского луча с полным исключением излучения, рассеянного диафрагмами. Описываемую камеру целесообразно применять там, где требуется высокое разрешение ( $> 2000 \text{ \AA}$ ). Все части камеры прочно укрепляются на рельсе и как одно целое юстируются относительно рентгеновского луча. Обсуждаются способы уменьшения рассеяния излучения воздухом и дается описание вакуумной насадки, целиком устраняющей это рассеяние. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 68847.

В. Л.

**72114. Низкотемпературная аппаратура для монокристалльных рентгеновских гониометров. Хардинг** (A low-temperature apparatus for single-crystal X-Ray goniometers. Harding T. T.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 3, 371—375 (англ.)

Кристалл поддерживается при низкой т-ре (до  $-180^\circ$ ) обдуванием потоком холодного газа. Газ предварительно охлаждается, проходя внутри медной спирали (трубка диам. 9 мм, 15 витков), погруженной в жидкий азот. После спирали охлажденный газ поступает в баллон, где он смешивается с теплым, тщательно осушенным газом. Соотношение холодного и теплого газа дозируется с помощью приборов, определяющих кол-во протекающих газов. Уровень жидкого азота в сосуде с медной спиралью поддерживается постоянным с помощью поплавка и двух фотозадающих, регулирующих подачу жидкого азота в сосуд. Источником сухого холодного газа может служить испаряемый жидкий азот, находящийся в двух 50-л сосудах, любой из которых может быть подключен к схеме. Для предохранения образца от обледенения трубка, подающая холодный газ на образец, имеет снаружи рубашку, по которой подается теплый, но сухой газ. Таким образом, струя газа, охлаждающая образец, имеет снаружи защитную цилиндрич. струю сухого газа, что препятствует возникновению льда и инея на образце. Установка может работать непрерывно достаточно длительное время ( $> 20$  час.). Приведены общая схема установки, схема собственно холодильной камеры и схематич. чертеж подающей трубки.

М. У.

**72115. Метод двукратной экспозиции при рентгенографическом анализе порошков. Куон** (Multiple exposure film method of X-ray diffraction powder analysis. Quon J. T.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 275—276 (англ.)

Разработана методика съемки рентгенограмм порошков и стандарта на одну пленку. Между исследуемым образцом (ИО) и пленкой (вблизи пленки) помещается металлич. кольцо, ширина которого меньше ширины пленки. После окончания экспозиции кольцо убирается, ИО заменяется стандартным образцом. В результате двукратной экспозиции на пленке четко разделяются дифракционные картины от ИО и стандартного образца. Предложенная методика иллюстрируется дифракционными картинками от кварца и галита, полученными на одной пленке.

А. Б.-З.

**72116. Электронная микроскопия. Свэрдлов, Долтон, Беркс** (Electron microscopy. Swerdlow Max, Dalton A. J., Birks L. S.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 2, 597—609 (англ.)

Обзор работ за 1954—1955 г. Обзоры работ за предыдущие годы (РЖХим, 1954, 36386). Библ. 264 назв.

В. Л.

**72117. Доклады на годичном собрании Американского общества электронной микроскопии (1955 г.)** (Proceedings of the Electron microscope Society of America. The program of the annual meeting held at Pennsylvania State University, on October 27, 28 and 29, 1955.), J. Appl. Phys., 1955, 26, № 11, 1391—1398 (англ.)

Рефераты докладов.

В. Л.

**72118. Опыт применения электролиза при приготовлении препаратов для электронномикроскопических исследований. Визенбергер** (Versuche zur Anwendung der Elektrolyse in der elektronenmikroskopischen Präparationstechnik. Wiesenberger E.), Z. wiss. Mikrosk., 1955, 62, № 3, 163—172 (нем.)

Разработан метод изготовления препаратов для электронномикроскопич. исследования микроколичеств металлов ( $10^{-9}$ — $10^{-7}$  г), электролитически осаждаемых из разб. р-ров непосредственно на пленку держателя образца. Для увеличения электропроводности поддерживающей пленки, изготовлявшейся по методу (König H., Helwig G., Z. Phys., 1951, 129, 491—523), автор рекомендует облучать ее 3—4 мин. электронным пучком в электронном микроскопе. Даны рекомендации по проведению электролитич. р-ций с целью осаждения исследуемых металлов на определенные участки поддерживающей пленки; указан метод переноса осажденного ранее в-ва с одной пленки на другую для выделения определенного металла из смеси. Приведены увеличенные электронные микрофотографии препаратов Cu, Pb и Ag, приготовленных указанным способом.

В. Б.

**72119. Усовершенствованный метод измерения абсолютных значений восприимчивости монокристаллов в широком интервале температур. Датта-Рой** (An improved method of measuring the absolute susceptibilities of single crystals over wide ranges of temperatures. Dutta Roy S. K.), Indian J. Phys., 1955, 29, № 9, 429—445 (англ.)

Предлагается конструкция крутильных весов для измерения магнитной восприимчивости монокристаллов, порошков и р-ров в широком интервале т-р. Для низкотемпературных измерений разработана конструкция горизонтального газового криостата. Градуировку весов и термпары автор проводил при помощи хромкалиевых и железо-аммониевых квасцов, а также  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Полученная для квасцов линейная зависимость  $\rho_{\text{эф}}^2 - T$  ( $\rho_{\text{эф}}$  — эффективный магнитный момент) совпадает с результатами других авторов (Haas W. J. de, Gorter C. J., Comm. Leiden, 1929—1931, № 208 c; Onnes H. K., Oosterhuis E., Comm. Leiden, № 139 c; Serres A., Ann. Phys., 1932, 17, 551). На основании этого автор делает заключение о надежности получаемых им результатов. Точность измерения восприимчивости 0,2%.

Н. П.

**72120. О поляризационном фильтре рассеивающего типа из монокристалла  $\text{NaNO}_3$ . Ямагути** (On a sodium nitrate polarization plate of scattering type. Yamaguti T. S. A. B. U.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 10, 891—892 (англ.)

Тонкий монокристалл  $\text{NaNO}_3$  выращивается из расплава между двух матированных стеклянных пластинок  $35 \times 35$  мм. Коэфф. преломления стекла ( $n = 1,5889$ ) близок к коэфф. преломления  $n_0$  для обычного луча и сильно отличается от коэфф. преломления



для необыкновенного луча ( $n_e = 1,3369$ ). Поэтому только обычный луч проходит поляризатор, а необыкновенный — испытывает рассеяние на неровностях стекла. На расстоянии 3 см от поляризатора практически уже имеется полная поляризация. Преимущество предлагаемого поляризатора, по сравнению с обычным абсорбционным поляроидом, в отсутствие заметной окраски и селективности по длинам волн. И. Т.

**72121.** Пропускание, поглощение и отражение стеклами солнечной радиации. Рам, Прасад (The transmission, absorption and reflection of solar radiations by glasses. Ram Atma, Prasad S. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, A14, № 12, 570—584 (англ.). Обзор. Библ. 39 назв. О. М.

**72122.** Дисперсионный метод измерения показателей преломления. Черкасов Ю. А., Сб. науч.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 140—142

Описан дисперсионный метод (ДМ) измерения показателей преломления (ПП) твердых прозрачных сред под микроскопом, который дает возможность разделять твердые прозрачные фазы, близкие по ПП. Предлагаемый метод позволяет при работе с белым светом измерять ПП исследуемого материала для различных областей спектра, не прибегая к светофильтрам. Описан препарат, с помощью которого осуществляется ДМ. Г. Б.

**72123.** Растворители и растворенное вещество для изготовления иммерсионных жидкостей с высоким показателем преломления. Мейровиц (Solvents and solutes for the preparation of immersion liquids of high index of refraction. Meyrowitz Robert), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 1-2, 49—59 (англ.). Для изготовления иммерсионных жидкостей применяются жидкости с высоким показателем преломления ( $n$ ) и низкой  $t$ -рой плавления и хорошо растворимые в них твердые в-ва с большим  $n$ . К последним относятся ковалентные неорганич., органич. и металлоорганич. соединения, содержащие неметаллич. элементы IV, V, VI и VII групп периодической системы. На основании обзора зависимости  $n$ ,  $t$ -ры плавления и растворимости от состава и строения соединений для получения иммерсионных жидкостей предложена большая группа ранее не применявшихся в-в. Б. Ш.

**72124.** Бальзам DMS — новая среда для оптических препаратов. Фишер (DMS-Balsam — ein neues Einbettungsmittel für optische Präparate. Fischer Georg), Mikroskopie, 1956, 10, № 9-10, 333—334 (нем.; рез. англ.)

Сообщается о новом быстро твердеющем препарате для приготовления оптич. проб образцов и прежде всего тонких шлифов пород.  $T$ -ра плавления препарата одного вида 135—140°, другого 105—110°; показатель преломления соответственно равен 1,535 и 1,532. В. Л.

**72125.** Расчет, изготовление и исследование поляризационной стопки. Лисица М. П., Шишовский А. А., Наук. зап. Киевск. ун-т, 1955, № 7, 141—157

Дана теория многослойного поляризатора, состоящего из любого числа различных непоглощающих толстых плоскопараллельных слоев. Отдельно рассмотрен случай идентичных поглощающих слоев. Получены ф-лы для вычисления интенсивностей световых пучков, отраженных или прошедших через многослойную стопу, и ф-лы, позволяющие рассчитать степень поляризации. Эксперим. проверка теории на примере стекл. стопки показала ее пригодность во всем рабочем интервале углов падения. В работе показана существенная зависимость степени поляризации от поглощения. Исследование селеновых стоп (1-я и 4-я пластинки), поглощающих в видимой области спектра ( $\lambda$  589 мк), привело к результатам, хорошо совпа-

дающим с расчетными данными. Авторы предполагают, что установленная зависимость может быть использована для измерения поглощения твердых изотропных в-в. Описана технология изготовления селеновой стопки, предназначенной для поляризации ИК-излучения. М. Л.

**72126.** Новый прибор для оптической ориентировки кварцевой гальки. Меланхолин Н. М., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, вып. 11, 239—242

Описан простой прибор для определения ориентации в кварцевой гальке ее оптич. осей, совпадающей с главн. кристаллографич. осью кристалла кварца. Такое определение помогает отыскать в гальке направления электрич. осей, что необходимо при изготовлении из гальки пьезокварцевых изделий. Н. М.

**72127.** Микроскопические исследования прозрачных объектов на металлографическом микроскопе. Зеленцов П. Н., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 11, 1388—1389

Исследуемый материал (песок, порошки и пр.) помещается в капле жидкости, находящейся между предметным и покровным стеклами. Световой пучок, прошедший через покровное стекло, каплю с исследуемым объектом и предметное стекло, отражаясь от блестящей поверхности Al-фольги, наклеенной на внешнюю поверхность предметного стекла, рисует объект в проходящем свете. Б. В.

**72128.** Новый метод измерения скорости ультразвука в твердых телах. Менон (A new method of measuring ultrasonic velocity in solids. Menon Gopala), Current Sci., 1956, 25, № 1, 9—10 (англ.)

Для определения скорости звука наблюдают дифракционный спектр, возникающий при пересечении световым лучом последовательно двух параллельных ультразвуковых волн одинаковой частоты, распространяющихся в жидкости с известной скоростью звука  $V_1$ . Помещая на пути одной из волн параллелепипед толщиной  $d$  из исследуемого в-ва, сложенный из двух клиньев, вызывают появление разности фаз в волнах, пересекаемых световым лучом. Перемещая один из клиньев, монотонно изменяют величину пути, проходящего в твердом образце ультразвуковой волной, при этом интенсивность дифракционных спектров периодически изменяется. Минимумы интенсивности наблюдаются при выполнении условия  $d = V_2(2n + 1) \lambda / 2(V_2 - V_1)$ , где  $V_2$  — скорость звука в твердом образце,  $n$  — ноль или целое число,  $\lambda$  — длина волны ультразвука в жидкости. Измеряя  $d$ , соответствующее двум последующим минимумам интенсивности дифракционных спектров, и зная  $\lambda$  и  $V_1$ , можно определить скорость звука в твердом образце. Таким способом найдена скорость в эбоните при 28°:  $V_2 = 2086$  м/сек. Б. К.

**72129.** Определение молекулярного веса физическими методами. IV. Определение с помощью измерения понижения давления. Бользингер (Molekulargewichtsbestimmung mit physikalischen Methoden. IV. Bestimmung mit Hilfe der Dampfdruckerniedrigung. Bolsinger Otto), Chem. Labor und Betrieb, 1956, 7, № 2, 70—74 (нем.)

Описан прибор для определения мол. веса в-в путем измерения разности давления  $p$ -ра и чистого  $p$ -рителя. Аппарат состоит из измерительной трубки с манометром и наружной колбы-кожуха. Мол. вес рассчитывается по ф-ле, непосредственно вытекающей из закона Рауля. Часть III см. РЖХИМ, 1956, 43661. А. Л.

**72130.** Ячейка для кинетических измерений выхода газа из системы, подвергаемой облучению пучком быстрых электронов. Амфлетт, Вильямс (A cell for kinetic measurements of gas evolution from systems irradiated by fast electron beams. Amphlett C. B., Williams T. F.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 2, 64—65 (англ.)

Прибор состоит из герметичного откачанного и отпаянного от вакуумной системы стеклянного сосуда с тонкой мембраной для ввода пучка электронов. Давление газов, выделяющихся под действием излучения из исследуемого в-ва, помещенного внутрь сосуда, регистрируется с помощью спец. ртутного манометра. Манометр состоит из стеклянного сильфона, заполненного ртутью. Сильфон помещен внутрь ячейки. С сильфоном соединен капилляр, уровень ртути в котором служит мерой давления газа. А. С.

**72131. Упрощенный метод для конструирования и калибровки манометра Мак-Леода. Лотт** (Simplified method for McLeod gage design and calibration. Lott Peter), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 2, 276—277 (англ.)

Приведена номограмма, позволяющая быстро и легко проектировать манометры Мак-Леода для измерения давлений в диапазоне  $30-1 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст., а также производить градуировку манометров до 5 мм рт. ст. с ошибкой, не превышающей 5%. Л. А.

**72132. Ловушка из нержавеющей стали для металлической вакуумной системы. Тома, Детапп, Дюпон** (A stainless steel trap for a metal vacuum system. Thomas E., Destappes J., Dupont J.), *Vacuum*, 1953, 3, № 4, 413 (англ.; рез. франц.)

Ловушка сходна со стеклянной ловушкой, предложенной ранее РЖФиз, 1954, 9121. Применение гофрированной металлич. ленты, свернутой в рулон, снижает расход жидкого азота до 0,3 л/час. Для предотвращения вхождения гофрированных выступов друг в друга применена дополнительная плоская лента, выполняющая роль прокладки. Л. А.

**72133. Вакуумный вентиль с магнитным управлением. Глейстер** (A magnetically operated vacuum valve. Glaister R. M.), *J. Scient. Instrum.*, 1956, 33, № 1, 34—35 (англ.)

Описан не содержащий смазки вакуумный вентиль, позволяющий производить выпуск газа, находящегося при атмосферном давлении, в вакуумную систему. Вентиль состоит из вертикально расположенного стеклянного цилиндрич. баллона, внутрь которого снизу впаяна трубка, оканчивающаяся в баллоне пористым диском. В кольцевое пространство между трубкой и баллоном заливается Hg, на поверхности которой плавает полый цилиндр из мягкого железа. Вентиль выполнен так, что вытесненный цилиндром слой Hg полностью закрывает пористый диск. Напуск газа производится со стороны слоя Hg поднятием цилиндра с помощью расположенной снаружи катушки электромагнита. Приведен схематич. чертеж. Л. А.

**72134. Усовершенствованные вакуумные уплотнения металл — металл. Хигатсбергер, Эрб** (Improved metal-to-metal vacuum seals. Higatsberger Michael J., Erbe William W.), *Rev. Scient. Instrum.*, 1956, 27, № 2, 110—111 (англ.)

Описаны разборные уплотнения для систем высокого вакуума ( $> 10^{-7}$  мм рт. ст.), выдерживающие нагрев до  $\sim 300^\circ$ . Вакуумное соединение металлич. фланца с металлич. трубкой осуществляется с помощью Al-прокладки, зажатой между концом трубы и профилированным фланцем. Необходимое натяжение достигается с помощью болтов, пропущенных через второй фланец, приваренный к трубе. Конструкция устраняет необходимость применения трудной в выполнении вакуумной сварки. Вакуумное соединение стекло — металл (опт. окно) осуществляется путем конденсации в вакууме на стеклянный диск чередуемых кольцевых слоев Cr и Cu и применением уплотнения, аналогичного описанному выше. Приведены схематич. чертежи вакуумных разборных соединений металл — металл и стекло — металл. Л. А.

**72135. Диффузионный насос с ртутью и маслом в качестве рабочего вещества. Мёнх** (Diffusionspumpe mit Quecksilber und Öl als Treibstoffen. Mönch G. C.), *Naturwissenschaften*, 1956, 43, № 5, 103 (нем.)

Описан стеклянный диффузионный насос, в котором в качестве рабочей среды одновременно используются пары масла и ртути. Насос имеет 2 сопла (первое для ртути, второе для масла) и заменяет последовательно включенные ртутный и масляный диффузионные насосы. Преимуществом такой системы, кроме экономии места, являются более низкие, чем в случае масляного насоса, требования к форвакуумному давлению. Л. А.

**72136. Непрерывное измерение удельного веса жидкостей. Витовец, Сыкора** (Kontinuální měření specifické váhy kapalin. Vítovec J., Sýkora S.), *Chem. listy*, 1956, 50, № 1, 140—143 (чеш.)

Для изучения хода р-ций разработан метод непрерывного определения уд. веса жидкостей. Метод основан на измерении разности гидростатич. давлений в двух трубочках, погруженных на разную глубину в исследуемую жидкость, через которые непрерывно продвигается инертный газ. Vladimír Kačena

**72137. Простой электромагнитный измеритель потока жидких металлов. Карролл** (A simple electromagnetic flowmeter for liquid metals. Carroll R. M.), *U. S. Atomic Energy Comm. Repts*, 1953, № 1461, 17 pp. (англ.)

Прибор для измерения потока жидкого Na основан на эффекте Фарадея. В потоке жидкости, движущейся в поперечном магнитном поле, индуцируется напряжение, пропорциональное скорости жидкости и напряженности магнитного поля. Трубка, через которую проходит поток Na, изготовляется из немагнитной нержавеющей стали или из инконеля. Через стенку трубки в диаметрально противоположных точках пропущены два проводника для измерения э. д. с., развиваемой в потоке жидкости. Градуировка прибора подтвердила правильность теоретич. ф-лы, дающей зависимость э. д. с. от средней скорости потока. Описана установка для калибровки прибора. В. К.

**72138. Изготовление тонких  $\alpha$ -источников путем конденсации в вакууме. Милстед** (The preparation of thin  $\alpha$  sources by vacuum sublimation. Milsted J.), *Repts. Atomic Energy Res. Establ.*, 1954, C/R 1379, 5 pp. (англ.)

**72139. Радиоактивные методы металлофизических исследований. Гудцов Н. Т., Иванов Л. И., Матвеева М. П.**, *Вестн. АН СССР*, 1956, 26, № 3, 79—83

Описаны методы и приборы для определения скорости испарения, упругости паров и теплоты сублимации металлов в твердом состоянии, а также их диффузионных характеристик. А. Х.

**72140. Регистрация нейтронов большим жидкостно-сцинтилляционным счетчиком. Рейнс, Кауан, Гаррисон, Картер** (Detection of neutrons with a large liquid scintillation counter. Reines F., Cowan C. L., Jr, Harrison F. B., Carter D. S.), *Rev. Scient. Instrum.*, 1954, 25, № 11, 1061—1070 (англ.)

Подробно описано устройство и приведена техника изготовления цилиндрич. жидкостного сцинтилляционного счетчика диам. 75 и длиной 75 см, который был использован для регистрации нейтронов,  $\gamma$ -лучей и космич. лучей  $\mu$ -мезонов. В качестве замедлителя и захватывающего агента служат водород и Cd. В. К.

**72141. Счетчик Гейгера — Мюллера для определения активности в больших объемах. Уайнер, Питерсон** (G-M well counter for determining activity in large volumes. Weiner E. V., Peterson R. E.), *Nucleonics*, 1955, 13, № 7, 54—55 (англ.)

Для счета  $\beta$ - и  $\gamma$ -активности в медицинской диагностике сконструирован счетчик в виде колодца. Две надставки Г.—М.-счетчиков, расположенных по окружности, образуют цилиндр диам. 19 и высотой 27,5 см. Внутри колодца помещается сосуд с жидкостью, содержащей активный образец. Чтобы избежать ошибки, связанной с совпадениями, вызванными большой активностью, между счетчиками и образцом помещают перфорированный лист металла. Для уменьшения внешнего фона счетчик окружен свинцовой защитой толщиной 23 мм. Счетчик может измерять образцы в объеме до 2 л. Во всей прокалиброванной области:  $J^{131}$  (0,2—100  $\mu$ кюри),  $P^{32}$  (0,2—2,2  $\mu$ кюри) и  $Fe^{59}$  (0,52—5,1  $\mu$ кюри), шкала счетчика линейна. Л. М.

**72142. Ионизационные методы регистрации радиоактивных излучений. Ленч** (Ionisační metody měření radioaktivních záření. Lencz Imrich), Energetika (Praha), 1955, 5, № 9, 359—360 (чеш.).

**72143. Дозиметр Aloka DC-1 с прямым отсчетом.** (放射能測定装置 Aloka DC-1型), 電気化学, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, 23, № 9, 457 (япон.).

**72144. Дозиметрия излучения с энергией в несколько мегарентген при помощи стекол. Крейдл, Блэр** (A system of megaröntgen glass dosimetry. Kreidl Norbert J., Blair Gerald E.), Nucleonics, 1956, 14, № 1, 59—60 (англ.).

Дозиметр состоит из спектрофотометра и стекол, изменяющих окраску под действием  $\gamma$ -излучения. Исследовались стекла составов: 1) 50%  $Al(PO_3)_3$ ; 25%  $Ba(PO_3)_2$ ; 25%  $KPO_3$  с добавкой до 8%  $AgPO_3$  и 2) 70%  $SiO_2$ ; 18%  $Na_2O$ ; 10%  $CaO$ ; 1,0%  $MgO$  и 1,0%  $B_2O_3$  с добавкой  $Co$ . Предварительные опыты показали, что наиболее удовлетворительные результаты получаются при добавке ко второму составу 0,5% окисла  $Co$ . Применены стекла размером  $15 \times 6$  и толщиной 1—3 мм. Найдено, что изменение коэф. абсорбции для света с  $\lambda = 4000$  Å при дозе  $1,5 \cdot 10^4$  рентген для  $Co$ -стекла равно 0,54, а для  $Ag$ -стекла 0,76; для света с  $\lambda = 4500$  Å при той же дозе для  $Co$ -стекла 0,30 и для  $Ag$ -стекла 0,15. Приведены кривые зависимости изменения коэф. абсорбции в зависимости от величины дозы, а также данные по скорости обесцвечивания стекол. Отмечено, что результаты измерений на  $Co$ - и  $Ag$ -стеклах не совпадают вследствие различной природы поглощающих центров. А. Б.-З.

**72145. Измерение больших доз ионизирующей радиации с помощью оптической абсорбции. Фаулер, Дей** (High-dose measurement by optical absorption. Fowler J. F., Day M. J.), Nucleonics, 1955, 13, № 12, 52—53 (англ.).

Образцы чистого полиметилметакрилата (I) и полистирола толщиной 1,5 мм облучались рентгеновскими лучами интенсивностью 4000 рентген/мин (220 кВ) и  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  (1,33 Мэв) интенсивностью 5000 рентген/мин. Облучение велось до 30 дней. С помощью спектрофотометра Уинкам и обычного двухлучевого фотометра измерялась пропускная способность в области 3900—4500 Å. Показано, что I и полистирол могут быть использованы для измерения доз  $10^6$ — $10^9$  рентген. Эти пластмассы не обнаруживают ясных полос поглощения в видимом спектре, но имеют «УФ-обрезание» вблизи 2800 Å. Под влиянием облучения УФ-лучами край поглощения смещается в сторону видимого спектра, давая характерное коричневое окрашивание. Приведены графики, показывающие, что оптич. поглощение линейно зависит от дозы вплоть до  $2 \cdot 10^9$  рентген. I проявляет насыщение оптич. поглощения до  $10^8$  рентген и становится очень хрупким при таких дозах. Полистирол не обнаруживает насыщения вплоть до  $2 \cdot 10^8$  рентген и сохраняет свои механич. свойства. Новые полосы поглощения, вызываемые радиацией, медленно исчезают

после облучения вследствие диффузии кислорода в-во и вследствие теплового распада. А. Ш.

**72146. Камера с защитным экраном для химической работы. Рюдберг** (Shielded box for chemical work. Rydberg Jan), Nucleonics, 1955, 13, № 10, 65 (англ.).

Камера, предназначенная для работы с радиоактивными препаратами, состоит из деревянного шкафа, прикрепленного к стене, и защитного экрана. Места стыков шкафа с экраном герметично закрыты листами губчатой резины, что позволяет создавать в камере инертную атмосферу. Передвижной экран весом 4 т сделан из 10 см стального листа, облицованного Рб-листом толщиной 3 см. В экран смонтированы смотровое окно из Рб-стекла толщиной 11 см и манипуляторный механизм. Такой экран обеспечивает эффективную защиту при продолжительной работе с активностью 1 кюри и энергией  $\gamma$ -излучения 0,7 Мэв. Н. М.

**72147. Адиабатический калориметр для работы при температуре ниже 20° К. Удельная теплоемкость хлористого натрия. Моррисон, Паттерсон, Дэгдейл** (An adiabatic calorimeter for the temperature region below 20°K. The specific heat of sodium chloride. Morrison J. A., Patterson D., Dugdale J. S.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 2, 375—382 (англ.).

Калориметр представляет собой вакуумный криостат, в котором охлаждение до 13° К достигается жидким азотом и жидким водородом, а для получения более низких т-р используется жидкий гелий, получаемый в криостате по методу Симона. Калориметрич. сосуд — (медный, емк. 300 мл) подвешивается ниже бомбы с гелием. Между ним и бомбой помещен адиабатич. экран. Адиабатич. управление осуществляется изменением тока нагревателя, навитого на экран. Разность т-р экрана и калориметрич. сосуда контролируется дифференциальной термопарой ( $Ag/0,37\% Au - Au/2,4\% Co$ ). Охлаждение калориметрич. сосуда и адиабатич. экрана до  $< 13^\circ K$  осуществляется теплоотводом по проводам. После эвакуирования до  $10^{-6}$  мм рт. ст. калориметрич. сосуд для улучшения теплообмена заполняется гелием ( $10^{-6}$  молей). Рабочим термометром служит угольный термометр сопротивления, предварительно калиброванный по газовому гелиевому термометру. Теплоемкость  $NaCl$ , измеренная в интервале 2,5—20° К (в интервале 20—7° К точность равна  $\pm 1\%$ , ниже 7° К точность падает до  $\pm 5\%$ ), совпадает с величиной, полученной ранее теоретически (Kellerman E. W., Proc. Roy. Soc., 1941, A178, 17). Изменение теплоемкости с т-рой находится в согласии с работой Блекмана (Blackman M., Proc. Roy. Soc., 1937, A159, 416), показавшего непригодность кубичной ф-лы Дебая при т-рах, весьма близких к абс. нулю. Т. Р.

**72148. Воздушное перемешивание в калориметрических бомбах. Уитакер, Гхош, Чакраворти** (Air stirring in bomb calorimetry. Whitaker J. W., Ghosh A. K., Chakravorty R. N.), Fuel, 1955, 34, № 3, 317—320 (англ.).

Для перемешивания воды в калориметре применено барботирование воздуха или  $O_2$  с постоянной скоростью ( $\sim 1$  л/мин). Для предотвращения испарения воды подаваемый газ предварительно насыщается водяными парами при комнатной т-ре. Замена механич. перемешивания воздушным позволяет уменьшить размеры калориметрич. сосуда, снизить его теплоемкость и увеличить калориметрич. чувствительность. Вместе с тем, уменьшаются потери тепла вследствие проводимости и устраняется нагревание, вызываемое трением частей механич. мешалки. И. Л.

**72149. Применение термосов для непрерывной калориметрии медленных реакций и для калориметрии очень слабых реакций. Подыскание условий, позво-**



ляющих производить точные измерения. II—V. Клерет-Де-Лангаван (L'emploi de la méthode thermos pour la calorimétrie continue des réactions lentes à caractère évolutif et pour la calorimétrie des réactions très faibles. Recherche des conditions d'emploi permettant des mesures précises. II—V. Cleret de Langavant J.), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1954, № 462, 71—77; № 463, 115—120; № 464, 147—155; № 465, 169—180 (франц.)

Описаны способы определения коэфф. тепловых потерь при изучении медленно протекающих р-ций. Ошибки, обусловленные этими потерями, могут достигать 3—5%. Перечислены причины возможных ошибок при работе с сосудом Дьюара. Необходимым условием является точное определение водяного эквивалента калориметрич. сосуда. Путь расчета следует предпочесть прямому определению. Описана аппаратура, применяемая для определения теплоты схватывания цементов, способы расчета состава цементного р-ра и методика проведения опытов. По кривой разогревания цемента можно с достаточной точностью определить момент начала схватывания. Дан перечень величин, характеризующих цемент и позволяющих вычислить начальную интенсивность р-ции затвердевания. Часть I см. РЖХим, 1955, 11990. С. Я.

72150. Термография с регистрацией процессов газыделения. Берг Л. Г., Тейтельбаум Б. Я., Аношина Н. П., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 108—115

Ранее описанный (РЖХим, 1954, 13311) прибор, позволяющий наряду с записью термограмм регистрировать объемы выделяющихся газов, применен для исследования процессов термич. разложения  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , доломита,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$  (в последнем случае с добавкой  $\text{MnO}_2$  и без нее). Особенно ценные результаты при использовании автоматич. газовой бюретки можно получить, снимая последовательно фотограммы с применением гидрида кальция и без него, поглощая в последнем случае пары воды хлористым кальцием. Измерение объемов выделяющихся газов (в первом случае  $\text{CO}_2$  и паров воды, во втором — только  $\text{CO}_2$ ) позволило установить состав соединения  $\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , осажденного из р-ра  $\text{CoCl}_2$  на холоду избытком  $\text{NaHCO}_3$ . Прибор использован также для изучения р-ции  $\text{PbO}$  с углем. Представлены термограммы и кривые газыделения для изученных процессов. Ю. З.

72151. Точный метод регистрации веса образцов при нагревании. Спинеди (Analisi termponderale di precisione. Spinedi Paolo), Ricerca, scient., 1953, 23, № 11, 2009—2014 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Сконструирован прибор, при помощи которого можно регистрировать изменение веса металлич. образца в процессе нагревания. Т-ра образца изменяется по линейному закону. Образец помещается в контролируруемую атмосферу. Подробно описана конструкция отдельных деталей прибора и приведены кривые изменения веса, иллюстрирующие работу прибора А. Б.-З.

72152. Нестационарный метод определения коэффициента теплопроводности. Де-Греве (La méthode non-stationnaire pour la détermination des coefficients de conductibilité thermique. De Greve L.), Bull. Inst. internat. froid, 1954, Annexe № 4, 127—129 (франц.; рез. англ.)

Для определения коэфф. теплопроводности  $\lambda$  изоляционных материалов применен метод, разработанный Сталхене и Пиком (Stalhane, Pysk) и теоретически обоснованный Ван-дер-Хелдом (Van der Held). Метод заключается в определении роста т-ры во времени для константановой проволоки, заключенной в стеклянный

капилляр (длина 15 см, диам. 1 мм) и проходящей через испытуемый материал. График  $\Delta T - \ln t$  ( $\Delta T$  — повышение т-ры,  $t$  — время) дает прямую, из наклона которой вычисляется  $\lambda$  по выражению:  $\Delta T = (4 \pi q / \lambda) \ln t + C$ , где  $q$  — кол-во тепла, выделяющегося на 1 см нити в 1 сек.,  $C$  — постоянная. Определения производились в термостате при  $(20 \pm 80) \pm 1^\circ$ . Полученные этим методом данные на 10—15% ниже, чем полученные стационарным методом. Е. С.

72153. Небольшой пневматический пирометр. Годридж, Джексон, Терлоу (A small pneumatic pyrometer. Godridge A. M., Jackson R., Thurlow G. G.), J. Scient. Instrum., 1955, 32, № 7, 279—282 (англ.)

Пирометр (П), предназначенный для измерения т-р от 200 до 1550°, представляет собой стальную, охлаждаемую водой трубу (Т), через которую просасывается исследуемый газ со скоростью 14—42 л/мин. Горячий конец Т снабжен спец. головкой из жароупорного сплава и закрыт кварцевой диафрагмой толщиной 6,5 мм с конич. отверстием диам. 1,5 мм. На противоположном конце Т на расстоянии ~90 см от первой диафрагмы помещена вторая Си-диафрагма с отверстием 2 мм, за которой помещена хромель-алюмелевая термopapa, измеряющая т-ру ( $t_2$ ) газа на выходе из П. Перепады давлений ( $\Delta p_1$  и  $\Delta p_2$ ) в отверстиях диафрагм измерялись U-образным жидкостным манометром, показания которого записывались с помощью электрич. схемы через каждые 3 сек. Приведена теория П с выводом ф-лы для истинной т-ры газа:  $t_1 = K t_2 \Delta p_1 / \Delta p_2$ , где  $K$  — опытный коэфф. П имеет малую инерцию: за 0,2 сек. показания достигают 90—95% от измеряемой т-ры. Точность П ~ 5%. Ю. Т.

72154. Замечание о выборе наблюдателей для первичной стандартной оптической пирометрии. Пробин, Берто (A note on the selection of observers for primary standard optical pyrometry. Probine M. C., Bertaud S. Mrs.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, 5, № 6, 227—228 (англ.)

Рассмотрено влияние спектральной чувствительности глаза наблюдателя на точность, с которой реализуется Международная температурная шкала выше точки плавления Au при использовании существующих инструментальных методов. Обследование 3<sup>а</sup> наблюдателей показало, что распространение шкалы выше точки плавления Au не может быть осуществлено без подбора наблюдателей. А. Б.-З.

72155. Электрические термометры сопротивления для измерения температур от -30 до 70°. Стере, Янку (Termometre electrice cu rezistentă pentru măsurarea temperaturilor între -30° și +70° C. Stere R., Iancu A.), Studii și cercetări fiz., 1954, 5, № 3-4, 334—336 (рум.)

Приведены описание и схема термометра сопротивления, разработанного для измерения т-р в бетонных блоках. Сопротивление представляет собой изолированный Си-провод диам. 0,1 мм, длиной 115 м. Измерение производят на мостике УМВ. Характеристика прибора: чувствительность 1 ом на 1° с погрешностью 3%; линейность — чувствительность при 20° на 1% превосходит чувствительность при 50°, постоянная времени в воздухе 13 мин., в воде 3 мин. 30 сек., максим. погрешность при измерении т-р  $\pm 0,3^\circ$ . И. А.

72156. Простое устройство для регулировки температуры криостата. Александров А. В., Синицын В. И., Чмутов К. В., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 1, 204—205

Предложен простой криостат для проведения исследований при т-рах от -150° до +150° с точностью стабилизации рабочей точки 0,5°. Криостат состоит из металлич. блока с теплоизоляцией, сквозь которую пропущен металлич. стержень-хладопровод, погружае-

мый в жидкий азот. На хладопровод навинчивается цилиндр с двойными стенками, изготовленный из материала с низкой теплопроводностью. Нижняя часть цилиндра открыта. Испаряющийся внутри цилиндра азот создает давление, под действием которого жидкий азот вытесняется до среза нижней части цилиндра. Глубина погружения хладопровода в жидкий азот не зависит от кол-ва азота в сосуде Дьюара. Такой способ термостатирования с соответствующими изменениями предлагается и для положительных т-р. Г. Б.

**72157. Простая десорбционная система для получения температур выше температуры жидкого гелия. Роз-Инс, Брум** (A simple desorption system for obtaining temperatures above that of liquid helium. Rose-Innes A. C., Broom R. F.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 1, 31 (англ.)

Описан криостат, основанный на десорбционном методе получения низких т-р (Simon F. E., Physica, 1937, 4, 879), позволяющий поддерживать постоянную т-ру в диапазоне 4,2—90° К. Криостат состоит из медного калориметра, активированного древесного угля и электрич. подогревателя, помещенных в сосуд Дьюара; последний окружен жидким кислородом. Сосуд Дьюара заполняется жидким He; при этом в калориметре поддерживается т-ра 4,2° К. Для получения более высокой т-ры удаляют жидкий He и подогревают насыщенный им активированный уголь с помощью электрич. подогревателя. Постоянство т-ры поддерживается путем откачки сосуда Дьюара через игольчатый вентиль со скоростью, обеспечивающей равенство между кол-вом тепла, проникающего извне, и теплотой десорбции He с угля. Приведен схематич. чертеж криостата. Л. А.

**72158. Бустерный криостат для температур до 0,74° К. Аткинс, Эдуардс, Пуллан** (Booster cryostat for temperatures down to 0,74° K. Atkins K. R., Edwards M. H., Pullan G. T.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 1, 49—50 (англ.)

Жидкий He откачивается мощным диффузионным насосом. Выше уровня жидкого He помещен небольшой экранирующий сосуд, в котором находится He при т-ре ~ 2° К. Этот сосуд уменьшает приток тепла извне, а также уменьшает перепад давлений, возникающий вследствие вязкого течения газообразного He в сосуде Дьюара. В этом криостате достигается т-ра 0,734° К в объеме, достаточном для производства измерений. А. Л.

**72159. Установка Коллинза для сжижения гелия. Сугавара** (コリンズ・ヘリウム液化機・菅原忠), 分析化学, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 4, 253—256 (япон.)

**72160. Измерение металлургических равновесий при анализе газа по теплопроводности. Эванс** (Measurement of metallurgical equilibria by thermal conductivity gas analysis. Evans J. W.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, 6, № 10, 364—365 (англ.)

Для анализа газовых смесей, получающихся в металлургич. процессах (напр., р-ции  $MO + CO = M + CO_2$  при 1000°), применяется мостовая схема, сопротивления которой зависят от теплоемкости анализируемого газа. Прибор может обнаружить 0,005% CO в объеме CO<sub>2</sub>. Содержится подробное описание всего устройства, методики калибровки и работы. Принцип устройств подобного рода описан ранее (Daynes H. A., Gas analysis by measurement of thermal conductivity. London, Cambridge University Press, 1933). Н. А.

**72161. Определение общей пористости и плотности частиц текучих катализаторов посредством титрования жидкостью. Иннес** (Total porosity and particle density of fluid catalysts by liquid titration. Innes W. B.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 3, 332—334 (англ.)

Для определения общего объема пор, измеряемого объемом жидкости, требующейся для слипания частиц,

25 г испытуемого катализатора помещают в колбу с притертой пробкой и быстро приливают из бюретки воду в кол-ве, несколько меньшем, чем ожидаемый объем пор. К свежему катализатору с объемом пор ~ 0,70 мл/г добавляют 15 мл воды, закрывают колбу пробкой, встряхивают ~ 20 сек. и охлаждают в проточной воде до ~ 25°; колбу вытирают, измельчают комья шпателем или встряхиванием и добавляют воду порциями по 0,2 мл до слипания частиц. В промежутках между добавлениями воды измельчают комья и после легкого постукивания колбу быстро опрокидывают. Конечную точку определяют по отсутствию свободной текучести при опрокидывании колбы. Объем пор (в мл/г)  $x = a/b$ , где  $a$  — кол-во израсходованной воды в мл,  $b$  — навеска в г. При массовом определении опыт продолжается 15 мин. Обсуждены причины погрешностей и приведены ф-лы расчета плотности. Б. Т.

**72162. Новый тип осмометра для водных растворов. Гардон, Мейсон** (A new type of osmometer for aqueous solutions. Gardon J. L., Mason S. G.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 9, 1453—1458 (англ.)

Осмометр состоит из двух дисков люцита, между которыми с помощью резиновых кольцевых прокладок зажата полупроницаемая мембрана. Для предотвращения излишних деформаций мембраны полости заполнены рядом стеклянных палочек, удерживаемых металл. сеткой из нержавеющей стали. Приведены размеры трех камер с активной площадью мембраны 200, 60 и 20 см<sup>2</sup>. Полости камеры соединены с манометрич. устройством, состоящим из стеклянных капиллярных трубок. Диаметр измерительного капилляра  $0,3 \pm 0,003$  мм. Точность отсчета по измерительной шкале до 0,01 см. Л. Ж.

**72163. Метод приготовления стандартных растворов газов в жидкостях. Джеймс, Меррей** (A convenient method for the preparation of standard solutions of gases in liquids. James G. S., Murray K. A.), S. Afric. Industr. Chemist, 1955, 9, № 2, 36—37 (англ.)

Описан прибор и предложена методика приготовления очень разб. р-ров кислорода в дистилл. воде с известной конц-ией. Методика состоит во введении крупного пузырька кислорода известного объема в прибор при определенном давлении и т-ре и измерении перепада давления, возникшего после растворения кислорода в воде. Авторы рекомендуют эту методику для приготовления разб. р-ров других газов в различных р-рителях. С. Б.

**72164. Карбонат этилена как криоскопический растворитель. Гросс, Шюрх** (Ethylene carbonate as a cryoscopic solvent. Gross Sonja K., Schuerch Conrad), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 277—278 (англ.)

Карбонат этиленгликоля  $CH_2OOCOCH_2$  — кристаллич. негигроскопич. в-во с т. пл. 37° и с криоскопич. постоянн.  $K = 7,03 (\pm 0,14)$ , является хорошим криоскопич. р-рителем для разнообразных соединений, включая углеводороды (напр. фенантрен), полярные соединения (гидрохинон, ванилин и др.) и даже бензойную к-ту. В. М.

**72165. Аппаратура для обезгаживания жидкостей. Фольк, Некель, Колер** (Apparatur zur Entgasung von Flüssigkeiten. Volk H., Neckel A., Kohler F.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 1, 246—248 (нем.)

Предложен стеклянный аппарат для быстрого и полного обезгаживания жидкостей. Аппарат состоит из кипятильника, емкости со стеклянной спиральной поверхностью, для увеличения постоянно обновляемой поверхности конденсируемой жидкости, и дистилляционной колонки, для дистилляции остаточных паров жидкости. Жидкость, обезгаженная в данном аппарате, содержит  $10^{-4}$  мм рт. ст. воздуха (по манометру Мак-

Леода). Гексан (250—300 мл) после 10 час. обезгаживания совсем не содержал воздуха.

**22166. Новый способ получения дистиллированной воды для инъекционных растворов. I. Химическая чистота дистиллированной воды. Трандафилов, Коларов** (Sur un nouveau procédé pour l'obtention de l'eau distillée pour les solutes injectables. I. Pureté chimique de l'eau distillée. Trandafiloff Tr., Kolaroff N.), Докл. Болгар. АН, 1954 (1955), 7, № 3, 17—20 (франц.; рез. русс.)

Предложен новый способ получения дистилл. воды для инъекционных р-ров, основанный на применении электрофилтра. Показано, что полученные описанным способом пробы дистилл. и дважды дистилл. воды отличаются ничтожным содержанием осадков (не  $> 0,001\%$ ), химически чисты и удовлетворяют показателям ФВНП, за исключением дважды дистилл. воды в отношении редуцирующих в-в. Отмечено, что увеличение редуцирующих в-в в случае дважды дистилл. воды связано, очевидно, с образованием  $H_2O_2$  под действием электрич. поля.

**22167. Метод непрерывного кондуктометрического измерения скорости гидролиза хлоридов. Гласнер, Майер** (A continuous conductometric method for measuring the rate of hydrolysis of chlorides. Glasner A., Mayer I.), Bull. Res. Council Israel, 1955, A5, № 1, 71—72 (англ.)

Для непрерывного измерения скорости гидролитич. разложения гидратированных хлоридов, напр.  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CaCl_2 \cdot H_2O$  и т. п., нагревают хлорид в термостате и поглощают выделяющийся HCl в кондуктометрич. ячейке, заполненной дистилл. водой. Показано, что при конц-ии  $HCl$   $6 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$  н. электропроводность пропорциональна конц-ии. Описана конструкция ячейки с пористой стеклянной диафрагмой, обеспечивающая полноту абсорбции, и приведен пример измерения скорости гидролиза, показывающий точность метода.

**22168. Портативный прибор для определения pH типа S.— (携帶型 pH ヌ-タS型), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol. Japan, 1955, 5, № 12, 619 (япон.)**

**22169. Электронный самоуравновешивающийся амперметр с нулевым сопротивлением. Макар, Франсис** (An electronic self-balancing zero-resistance ammeter. Makar Donald R., Francis Howard T.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 12, 669—670 (англ.). Подробно описан электронный самоуравновешивающийся амперметр с нулевым сопротивлением для измерения токов короткого замыкания в гальванич. коррозионных ячейках, более простой, чем сконструированный ранее (Godard H. P., Corrosion, 1951, 7, March, 93). Для устранения влияния собственного сопротивления измерительного прибора на величину измеряемого тока на зажимах ячейки поддерживается напряжение, равное нулю. Это достигается подбором величины и полярности падений напряжений на сопротивлениях внешней цепи. В случае появления на зажимах напряжения, оно усиливается трехкаскадным усилителем с прерывателем и подается на фазовый детектор, который с помощью электромагнитного реле и простой электронной схемы обеспечивает на одном из сопротивлений внешней цепи падение напряжения, вновь уменьшающее напряжение на зажимах до нуля. Устройство позволяет автоматически поддерживать нулевое напряжение с точностью до  $\pm 50 \mu v$  и измерять токи короткого замыкания в диапазоне 0—20 ма.

**22170. Ртутный предохранительный клапан для электролиза тяжелой воды. Чаудхри** (A mercury safety valve for electrolysis of heavy water. Chaudhri R. M.), Proc. Phys. Soc., 1955, B68, № 12, 1157—1158 (англ.)

Описан ртутный предохранительный клапан, предот-

вращающий переборс электролита в электролизере тяжелой воды, в котором кислород выбрасывается в атмосферу, а водород собирается в вакуумный резервуар. Клапан выполнен из стекла и устроен так, что водород пробулькивает в вакуумный резервуар через столбик ртути, автоматически поддерживающий в электролизере давление водорода не выше атмосферного. Для предотвращения засоса в электролизер воздуха при случайном падении давления водорода ниже атмосферного из-за чрезмерного пробулькивания конец трубки, через которую выбрасывается кислород, погружен в ртуть.

**22171. Баллистический компенсированный ламповый вольтметр для электрохимических работ. Геллингс** (Ballistic slide-back voltmeter for electrochemical work. Gellings P. J.), Research, 1956, 9, № 2, S7—S8 (англ.)

Описан ламповый вольтметр, необходимый для измерений э.д.с. в электрохим. системах с высоким внутренним сопротивлением, когда обычный потенциометр с нульгальванометром не обеспечивает достаточной чувствительности. Разность между измеряемой и стандартной э.д.с. заряжает конденсатор, который затем подключается на вход лампового вольтметра, представляющего собой двухкаскадный усилитель на лампах DL = 72 с выходом на микроамперметр со шкалой 50—0—50 и ценой деления  $0,5 \mu a$ . О моменте равенства измеряемой и стандартной э.д.с. судят по отсутствию отклонения стрелки микроамперметра. Приведена подробная электрич. схема.

**22172. Прибор для серийных полярографических анализов. Жумпа** (Polarografická nádoba pro seriové rozborý. Žumpa Ant.), Chem. průmysl., 1956, 6, № 1, 33 (чеш.)

Предложена конструкция полярографич. прибора (дан рисунок), позволяющего производить полярографич. анализы без разборки прибора после каждого определения, что устраняет потери Hg и ускоряет работу. Прибор пригоден и для микроопределений.

**22173. Полярографическая ячейка в установке для амперометрического титрования. Хьюман, Лич** (Polarographic cell assembly for amperometric titrations. Human J. P. E., Leach S. J.), Chemistry and Industry, 1956, № 9, 149—150\* (англ.)

Приведены чертежи и подробное описание установки для амперометрич. титрования, включающей полярографич. ячейку. Установка предназначена для определения содержания цистина в гидролизатах протеинов путем восстановления с помощью сернистокислого натрия и последующего амперометрич. титрования с помощью  $HgCl_2$  по методу, описанному ранее (РЖХим, 1955, 52237). Приведена подробная методика анализов.

**22174. Электролитическая ячейка для серийных полярографических анализов. Нитер** (Elektrolysegefäß für polarographische Serienanalysen. Nieter H.-G.), Chem. Technik, 1956, 8, № 2, 80 (нем.)

Приведены чертеж и описание простой конструкции термостатированной полярографич. ячейки (Я), предназначенной для быстрой замены анализируемых р-ров при серийном произ-ве анализов. Особенности Я являются: 1) наличие вспомогательного сосуда (С), соединенного резиновым шлангом и стекл. трубкой с Я и служащего резервуаром для ртути анода (токоотвод от анода осуществляется через Pt-ввод в стенке С); 2) снабжение входного и сливного кранов Я высокими рукоятками, что позволяет проводить все операции по промывке и заполнению Я без извлечения Я из термостата.

**22175. Прибор для определения ионизации пламени. Дюкло, Граунде** (Flame ionization detector. Duclos Donald P., Grounds William M.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 2, 111—112 (англ.)



Описан недорогой и простой прибор для измерения ионной проводимости пламени. Прибор состоит из зонда и двухтактного усилителя на лампах типа 676. При помещении зонда в пламя на выходе усилителя появляется сигнал, который может быть замерен осциллографом или ламповым вольтметром. Величина выходного сигнала пропорциональна ионной проводимости в данной точке пламени и доходит до 40 в. Прибор может быть применен для изучения структуры, турбулентности, ионной проводимости и стабилизации пламени. В промышленности он может быть использован для сигнализации о присутствии пламени, для исследования распространения пламени в камерах сгорания и т. п. Приведена подробная электрич. схема устройства. Л. А.

**72176. Аппарат для элюирования при количественной хроматографии на бумаге.** Сежиско, Ширц (Eluierapparatur zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen. Serzisko Ruth. Schieritz Martin), Chem. Technik, 1956, 8, № 4, 207—210 (нем.)

Описана конструкция установки, смонтированной в деревянном ящике и на его крышке, для одновременного элюирования до 16 бумажных хроматограмм. Приводится оценка точности и воспроизводимости колич. определений глюкозы, отмытой описанным способом из бумажных хроматограмм. В. А.

**72177. Камера для одновременного получения нескольких бумажных хроматограмм.** Хантер, Хаустон, Оуэнс (Chromatographic chamber for simultaneous preparation of many paper chromatograms. Hunter Irving R., Houston David F., Owens Harry S.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 283—284 (англ.)

Для одновременного получения до 60 бумажных хроматограмм при одинаковых условиях опыта предлагается конструкция из трех фотоаппарат. проявительных бачков, помещенных в коробку из нержавеющей стали, служившей воздушной или водяной рубашкой, для поддержания заданной т-ры. Бумажные листы размером  $22 \times 22$  см подвешиваются при помощи щипчиков к вставным рамкам так, что всего можно использовать 40—60 листов. Бачки закрываются металлич. или стеклянной крышкой, плотно прижимаемой струбцинками. В. А.

**72178. Заполнение хроматографических колонок адсорбентом.** Ранкин (Packing adsorbents in chromatographic columns. Rankin Wallace L.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 288 (англ.)

Рекомендуется вносить адсорбент в виде взвеси в р-рителе в колонку, частично заполненную этим р-рителем, уплотняя оседающий слой постукиванием. Этот способ обеспечивает наибольшую однородность и плотность укладки слоя сорбента и не допускает попадания воздушных пузырьков. В. А.

**72179. Коллектор для сбора фракций «Pleuger Universal».** Гировиц (Il collettore «Pleuger Universal». Gironvitz O.), Lab. scient., 1955, 3, № 6, 183—188 (итал.)

Автоматический коллектор для сбора фракций при хроматографич. анализе состоит из барабана с 141 пробиркой, которые расположены по трем concentric. окружностям, и автоматич. сифона. После опорожнения сифона в очередную пробирку электрич. контакт, расположенный в сифоне, размыкается и спец. устройство поворачивает барабан и подводит под сифон следующую пробирку. После заполнения сифон автоматич. опорожняется и т. д. После одного оборота барабана конец сифона автоматически переводится на следующий ряд пробирок. После заполнения всех пробирок прибор автоматич. останавливается. Прибор снабжен набором сифонов емк. 1—25 мл и счетчиком капель, позволяющим разделять фракции объемом  $< 1$  мл. В. Ш.

**72180. Прибор для автоматического изменения полярности растворителя при хроматографировании.** Аллен, Эггенбергер (Apparatus for automatically changing solvent polarity during chromatography. Allen R. R., Eggenberger D. N.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 3, 476 (англ.)

Сконструирован прибор для хроматографич. разделения органич. двусосновных к-т, позволяющий изменять состав смешанного р-рителя в процессе хроматографирования. Для этого сосуду с одним из компонентов р-рителя придается ступенчатосужающаяся книзу форма. Диаметр каждой секции ступенчатого сосуда вычисляется, исходя из требуемого объемного соотношения р-рителей в данной порции смеси, а высота секции — из объема этой порции. Оба сосуда сообщаются Т-образной резиновой трубкой с резервуаром ртути, подниманием которого производится вытеснение р-рителей в распределительную головку. Л. Ж.

**72181. Удобный аппарат для электрофореза на крахмале.** Пейген (Convenient starch electrophoresis apparatus. Paigen Kenneth), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 284—286 (англ.)

Предлагается конструкция лотка с охлаждением и электродных сосудов для препаративного электрофореза на крахмале при высоком или низком напряжении. Электродные пространства отделяются порогами; анодное пространство, кроме того, подразделяется на несколько камер, чтобы предотвратить загрязнение рабочего пространства продуктами электродной р-ции. Катод — угольный, анод — платиновый. Весь аппарат выполнен из люцита. В. А.

**72182. Метод получения пленок желатин.** Колман, Таркоу (Method for casting gelatin films. Coleman Beverley, Tarkow Harold, Weatherwax Richard C.), J. Polymer Sci., 1956, 19, № 92, 380—381 (англ.)

Разработана простая методика получения тонких, гладких, прозрачных пленок желатин из 3—15%-ных водн. р-ров, исключающая возникновение в них напряжений при высыхании. Р-р наносится на поверхность  $\text{CCl}_4$  и образующаяся пленка снимается с нее спец. приемом, после чего высушивается в токе воздуха. Особенность метода заключается в том, что удаление р-рителя из геля происходит с обеих сторон пленки. А. Т.

**72183. Образование тумана в фотоэлектрическом счетчике.** Мерфи (On the fog formation in the photoelectric counter. Murphy T.), Geofis. pura e appl., 1955, 31, № 2, 26—31 (англ.; рез. нем.)

С помощью гальванометра с фотографич. регистрацией детально исследовались причины неточности показаний фотоэлектрич. счетчика ядер конденсации. Отмечается, что нестабильные показания обусловлены осаждением капель тумана на стеклянных частях прибора, вследствие чего точность счетчика ограничена значением 5%. Попытки устранить осаждение капель оказались безуспешными. Для решения этого вопроса предлагается исследовать некоторые прежние конструкции камер. С. П.-С.

**72184. Упрощенное выполнение метода Виттори для обнаружения частиц хлорида в аэрозолях и для определения величины частиц.** Рау (Eine vereinfachte Ausführungsweise der Vittori-Methode zum Nachweis von Chloridteilchen im Aerosol und die Bestimmung der Teilchengröße. Rau W.), Arch. Meteorol. Geophys. und Bioklimatol., 1956, A9, № 2, 224—231 (нем.; рез. франц., англ.)

Измерение величины частиц хлоридов (ЧХ) с радиусом  $0,1 \mu < r < 10 \mu$  ранее описанным методом (РЖХИ, 1956, 12607) производится в седиментационной трубе с выдвижными шиберами на различной высоте, несущими пластинки с эмульсией из смеси желатин с  $\text{AgNO}_3$ . После определенной экспозиции пластинки извлекают-

№ 29  
ся, з  
300—  
получ  
с жел  
числе  
Лиз  
состав  
элект  
5 см  
0,3 м  
истин  
Искус  
1 см<sup>3</sup>  
через  
ление  
7,6 и  
3—10  
нии 1,  
валос  
72185.  
рад  
мет  
(Fi  
ctro  
He  
28,  
Опи  
актив  
в план  
ных э  
длино  
защит  
Распо  
вает  
900 м  
ме ис  
W. G.  
comm  
ford P  
1346;  
stant  
Air C  
1952,  
(Marc  
72186.  
дов  
ча  
hidr  
Mag  
рез.  
Раз  
лиза  
сеян  
ртутн  
нич.  
лучен  
кости.  
72187.  
эм  
мет  
N  
Inst  
72188.  
сп  
(Ei  
Min  
dem  
В с  
chem.  
риват  
 изгото  
17 Хи

ся, засвечиваются и под микроскопом (увеличение 300—500 раз) измеряется диам. колец Лизеганга. Для получения эмульсий предложено погружать пластинку с желатиным слоем на 5—10 мин. в р-р  $\text{AgNO}_3$ . Вычислен коэфф. увеличения (отношение радиуса кольца Лизеганга к радиусу частицы, дающей это кольцо), составляющий 6,0. Для улавливания частиц предложен электр. осадитель ЧХ, состоящий из  $\text{Cu}$ -трубы диам. 5 см с центральной изолированной проволокой диам. 0,3 мм, находящейся под напряжением 15 кВ, и пластинки с эмульсией для собирания оседающих ЧХ. Искусств. аэрозоли с плотностью 40 000 частиц на  $1 \text{ см}^3$  полностью очищаются от ЧХ при пропускании через отделитель длиной 50 см. Исследовано распределение ЧХ, оседающих в осадителе на пластинке длиной 7,6 и шириной 2,6 см. Для аэрозолей с плотностью 3—10 частиц на  $1 \text{ см}^3$  обнаружен максимум на расстоянии 1,5 см от начала пластинки. В лучшем случае удалось измерить максим. радиус частиц 1—2  $\mu$ . А. Л.

**72185. Вытяжная система с фильтром для удаления радиоактивных загрязнений из пламени спектрофотометра.** Эджертон, Дейвис, Хенли, Келли (Filter system for radioactive exhaust from flame spectrophotometer. Edgerton J. H., Davis H. G., Henley L. C., Kelley M. T.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 4, Part 1, 557 (англ.)

Описана вытяжная система с фильтрацией радиоактивности из паров радиоактивных р-ров, вводимых в пламя горелки при спектральном анализе радиоактивных элементов. Система состоит из трубы диам. 6,5 и длиной 60 см из нержавеющей стали, соединенной с защитным кожухом горелки и с патрубком фильтра. Расположенный на выходе фильтра вентилятор откачивает воздух из кожуха горелки со скоростью 450—900 м/мин. в вытяжную систему лаборатории. В системе используются фильтры, описанные ранее (Stockdale W. G., ORNL Chemical Technology Division, private communication to J. H. Edgerton, March 12, 1953; Stafford E., Smith W. J., *Industr. Engng Chem.*, 1951, 43, 1346; Smith, W. J. Noncombustible and Chemical Resistant Air Filters for High and Low Temperature Use. Air Cleaning Seminar, Ames Laboratory, Sept. 15—17, 1952, U. S. Atomic Energy Commission, WASH 149 (March 1954)). В. Л.

**72186. Простая аппаратура для анализа углеводородов по спектрам комбинационного рассеяния. Солчани (Egyszerű Raman-berendezés és eljárás szénhidrogének elemzésére. Szolcsányi Pál), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 1, 7—11 (венг.; рез. англ.)**

Разработана новая аппаратура для полуколич. анализа углеводородов по спектрам комбинационного рассеяния. Экстинкция определялась по линии 4358 Å от ртутной лампы 450 Вт в 5 мл кювете без окошек с кон. стенками для компенсации влияния мениска. Излучение направлялось на свободную поверхность жидкости. Спектр измерялся регистрирующим фотометром. А. Л.

**72187. Приборы с непосредственным отсчетом для эмиссионных спектрохимических анализов. 1. Квантометр. Накадзима (直讀式定量分光分析装置. 1. カントメータ. 中島篤之助), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol. Japan, 1956, 6, № 3, 125—129 (япон.)**

**72188. Простые вспомогательные приспособления для спектрохимического анализа минералов. Оттемман (Einfache Hilfsvorrichtungen für die spektrochemische Mineralanalyse. Ottemann Joachim), Bergakademie, 1956, 8, № 3, 116—121 (нем.)**

В схему, описанную ранее (Pfeilsticker K., *Z. Elektrochem.*, 1937, 43, 719—721), предложено включить прерыватель в цепь трансформатора Тесла. Прерыватель изготовлен из 2 мм  $\text{Al}$ -диска с 4—8 вырезами, вращае-

мого между пружинными контактами электромотором с центробежным регулятором. Число вырезов ротора определяет соотношение времени зажигания и паузы. Прерыватель позволяет получить до 480 прерываний в 1 мин. Предложена комбинация пламенного фотометра Цейса, модель III и обычного спектрографа для повышения разрешающей силы фотометра. Нижняя граница нового прибора для колич. анализа 0,001% содержания  $\text{Sr}$  в пробе. Прибор позволяет анализировать без разбавления р-ра с конц-ией  $\text{Sr}$  в мг на 100 мл 0,3 (экспозиция 10 мин.), 2 (экспозиция 1 мин.) и 5 (экспозиция 20 сек.). Для облегчения расшифровки многолинейчатых спектров при качеств. анализе предложено применять спектропроектор Цейса как компаратор, для чего сравниваются пластинки с исследуемым и эталонным спектрами. А. Л.

**72189. Регистрирующее устройство для интерферометрического газоанализатора. Цудзи, Намба, Сакamoto (干涉計型記録式ガス分析装置. 第一報. 辻二郎, 難波進, 坂本陽), 科学研究所報告, Karaku kinkudō shokaku, Repts. Scient. Res. Inst., 1954, 30, № 4, 207—215 (япон.)**

Описано устройство для непрерывной регистрации медленных изменений состава газовой смеси, выполненное на базе интерферометрич. газоанализатора. Интерференционные полосы (ИП) проектируются на грани стеклянного призматич. отражателя, который делит падающий на него световой поток на 2 части. Каждая из частей проходит через узкую щель и падает на свой фотомножитель. Смещение ИП за счет изменения состава газа вызывает разбаланс схемы фотомножителей и приводит в движение сервомотор, который с помощью рычажного механизма поворачивает отражатель так, что ИП возвращаются на свое первоначальное место. В связи с тем, что величина смещения ИП пропорциональна конц-ии определяемого газа, автоматизация анализа может быть достигнута путем регистрации угла поворота сервомотора. Прибор обнаруживает вариации показателя преломления  $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  единиц, что соответствует 0,007%  $\text{CO}_2$  в воздухе. Л. А.

**72190. Самопишущий интерферометрический газоанализатор. Намба (Self-recording interferometric gas-analyzer. Namba Susumu), J. Scient. Res. Inst., 1955, 49, Sept., 225—235 (англ.)**

См. пред. реф.

**72191. Венгерский спектроскоп для испытания материалов. Төрök (Ungarisches Spektroskop für Materialprüfung. Török), Exptl. Techn. Phys., 1955, 3, № 1, 33—34 (нем.)**

Кратко описан спектроскоп, применяемый для сортировки металлов и для полуколич. анализов. При использовании призмы Аббе в сочетании с плоским зеркалом прибор делается весьма компактным. Для анализа массивных деталей спектроскоп снабжен приспособлением, при помощи которого в качестве второго электрода используется исследуемая деталь, лежащая на столе, и проектируется дуга на щель. I. Д.

**72192. Последние немецкие достижения. Два немецких пламенных фотометра. Берд (Recent german developments. Two german flame photometers. Bird R. T. H.), Instrum. Practice, 1955, 9, № 12, 1162—1163 (англ.)**

Кратко описаны два промышленных пламенных фотометра, предназначенных для анализа различных материалов, особенно щел. и щел.-зем. металлов. Р-р с исследуемым в-вом поступает в пламя вместе с горючим газом. Для выделения узкой спектральной области используется три интерференционных фильтра: 766—770, 616—624 и 588—590  $\mu$ . Одна из моделей может быть легко приспособлена для измерений с  $\text{Li}$  как с внутренним стандартом и преобразована в высокочувствительный фотокориметр. Библ. 28 назв.

**72193. Дополнительная аппаратура для определения фтора посредством дистилляции.** Тидеман (Ergänzung einer Apparatur zur Fluorbestimmung durch Destillation. Tiedemann E.), Z. analyt. Chem., 1956, 150, № 1, 1—2 (нем.)

Предложено поместить в одной из частей описанного ранее прибора (РЖХим 1956, 7135) насадку из трех стеклянных дисков, имеющих: верхний и нижний по 6, средний — 4 отверстия диам. 1,5 мм. Подобное устройство позволяет освободить водяные пары от увлеченных серной и фосфорной к-т. Прибор проверен на 60 дистилляций сырого фосфата с 4% F и на 75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 120—170°. Ацидометрич. титрование и колориметрия дистиллата дали почти совпадающие результаты и показали полное отсутствие данных к-т. А. Л.

**72194. Прибор для измерения чистоты воды.** Янтти, Соракиви (Veden puhtauden mittari. Jäntti Olavi, Sorakivi Pekka), Tekn. aikakauslehti, 1955, 45, № 18, 408 (фин.)

Кратко описано устройство электр. прибора для измерения чистоты воды в установке с ионообменным фильтром. Прибор дает возможность непрерывно контролировать работу ионообменного фильтра. Приведена схема устройства прибора и присоединение его к ионообменному фильтру. М. Т.

**72195. Химический анализ с помощью измерения сеточного тока.** Эме (Chemische Analysen durch Gitterstrommessungen. Oehme Friedrich), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 6, 162—166 (нем.)

Измерения сеточного тока с применением одноступенчатых кварцевых осцилляторов очень просты. Из двух обычно используемых методов: компенсационного и метода отклонений, последний пригоден для автоматич. записи результатов. Измерения диэлектрич. постоянной (ε) с автоматич. записью применяют для изучения кинетики этерификации спиртов ангидридами к-т, для определения температурного коэфф. скорости р-ций, для изучения хлорирования и аутоокисления, для обнаружения бесцветных зон при хроматографировании. Как метод производственного контроля измерения ε используют для непрерывного определения содержания воды в р-рителях, для определения состава бинарных систем, а в некоторых случаях — для управления процессами. Высококачественные измерения электропроводности (ЭП) с автоматич. записью применяют для измерения зон в бумажной хроматографии, напр., после разделения K, Na и Li. Бесконтактные измерения ЭП нашли применение при изучении роста бактериальных культур. Для измерения ЭП в ампулах сконструирована спец. ячейка с применением парафинового масла в качестве термизирующей жидкости. Для определения чистоты в-в пользуются измерением диэлектрич. потерь. Этим методом определяют следы воды в низших алифатич. спиртах. Н. П.

**72196. О затворах для колб в объемном анализе.** Бём (Über Kolbenverschlüsse in der Maßanalyse. Böhm Wolfgang), Z. analyt. Chem., 1955, 147, № 6, 415—417 (нем.)

Предложена конструкция затвора для колб (дан рисунок), устраняющего соприкосновение с воздухом при использовании восстановительных или окислительных процессов в объемном анализе. Т. А.

**72197. Автоматическое титрование.** Бремс (Automatisk titrering. B. Rems N.), Ingeniören, 1956, 65, № 10, 232—236 (дат.)

Обзор.

А. С.

**72198. Приборы для автоматического титрования.** Никс (自動滴定装置. 仁木榮次), 化学と工業, Kagaku to kōgō, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 3, 113—118 (япон.)

Обзор. Библ. 25 назв.

А. С.

**72199. Новое применение автоматической пипетки.** Яначек (Nové použití automatické pipety. Janáček J.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 2, 79—80 (чеш.)

Описана видоизмененная конструкция автоматич. пипетки, в которую жидкость набирается с помощью водоструйного насоса. В. С.

**72200. Весовая бюретка из полиэтилена.** Кортлю, Розенберг (Polyethylene weight burette. Cortlyou W. P., Rosenberg S.), Chemist-Analyst, 1955, 44, № 3, 82—83 (англ.)

Предлагается использовать 200-мл полиэтиленовую группу в качестве весовой бюретки (Б), для чего достаточно уменьшить диаметр отверстия «носика» Б. Это достигается путем заливки парафином «носика», в который предварительно вставлена тонкая проволока, и извлечением проволоки. Р-ры засасываются в Б обычным способом (сжатие и расширение груши), а затем Б взвешивается до и после титрования, причем легко достигается точность до долей миллиграмма. При титровании Б укрепляется на простой подставке. Затраты времени на взвешивание бюретки окупаются высокой точностью весовых определений. И. З.

**72201. Новый метод крепления манометров.** Шапиро Р. И., Измерит. техника, 1956, № 2, 72

Предложено приспособление для быстрого крепления манометров на прессах при их ремонте и проверке. Манометр зажимается в разрезной губке конусной гайкой и одновременно прижимается к металлич. прокладке, создающей уплотнение до 2000 кг/см<sup>2</sup>. А. Л.

**72202. Усовершенствованная аппаратура для фракционирования расплавов.** Мастранджело, Астон (Improved fractional melting apparatus. Mastrangelo S. V. R., Aston J. G.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 4, 764—766 (англ.)

Подробно описана конструкция высокопроизводительной аппаратуры с вращающимися лопастями (ВЛ) для фракционирования расплавов. Расплавление в-ва производится в камере, имеющей нагреватель и систему лопастей. ВЛ, выполненные в виде архимедова винта, создают давление, необходимое для отделения жидкости от выпавших при определенной т-ре кристаллов. Жидкость собирается в спец. резервуар. На примере фракционирования смеси 475 мл изоктана и 25 мл n-гептана показаны преимущества аппаратуры с ВЛ. А. Б.-З.

**72203. Высоковакуумное фракционирование в колонке с падающей струей.** Тревой, Торпи (High-vacuum fractionation with falling-stream still. Trevo D. J., Torrey W. A.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 3, 492—494 (англ.)

Прибор состоит из тензиметра (Т) с падающей струей и вертикального перегонного куба (К), описанных ранее (Hickman K. C. D., Trevo D. J., Industr. and Engng Chem., 1952, 44, 1882). Размеры Т, соединительных трубок и циркуляционного насоса уменьшены, что позволяет снизить потери фракционируемого в-ва. В качестве К использовалась 5-л колба. Размешивание жидкости осуществляется при помощи конич. мешалки. Детально описаны результаты очистки ди-2-этилгексилфталата и ди-2-этилгексилсебаката, а также бинарных смесей этих в-в. Показано, что добавление к молекуле одной или двух групп CF<sub>3</sub> (в гомологии ряду указанных в-в) приводит к сильному изменению скорости испарения, но слабо влияет на величину коэфф. преломления. Указана возможность разделения изомеров, с использованием различий в скорости их испарения. А. Б.-З.

**72204. Головка ректификационной колонки.** Милаццо (Testa di colonna per distillazione frazionata. Milazzo Giulio), Rend. Inst. super. sanità, 1955, 18, № 5, 324—328 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описана головка лабор. ректификационной колонки периодич. действия, особенностями которой является применение нормальных шлифов с ртутными затворами,



эффективного эмеэвикового холодильника-конденсатора и игольчатого стеклянного вентиля с микрометрич. винтом для точной регулировки отбора дистиллата. Преимущества головки: полная герметичность, возможность точной регулировки отбора дистиллата и возврата флегмы вплоть до очень высоких флегмовых чисел, устранение заедания регулирующего вентиля и попадания загрязнений.

**В. Ш. 72205. Простое уплотнение для ротационного пленочного испарителя. Бокок, Гилберт** (A simple spinning joint for a rotary film evaporator. Восоок K. L., Gilbert O.), Nature, 1956, 177, № 4505, 439 (англ.)

Предложено простое уплотнение из полиэтиленового стержня diam. 25 мм и длиной 75 мм для соединения вращающейся и неподвижной трубок ротационного пленочного испарителя (Craig L. C., Gregory J. D., Hausmann W., Analyt., Chem. 1950, 22, 1462). Уплотнение обеспечивается силиконовой смазкой и резиновым манжетом. Соединение работало без заметной утечки при 120 об/мин и давл. 15—20 мм рт. ст.

**А. Л. 72206. Метод для поддержания уровня охлаждающих жидких газов. Гудвин** (Method for maintaining level of liquefied gas refrigerants. Goodwin Robert D.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 11, 1052—1053 (англ.)

Описана система, позволяющая поддерживать постоянно уровня жидкого азота в течение 500 час. в сосуде низкотемпературного дистиллятора, потребляющего 2—10 л азота в час. Чувствительным элементом устройства является пневматич. переключатель (Mercoird PPQ × 3 A), измеряющий перепад давлений между дном и верхней частью сосуда. При падении уровня жидкого азота на величину, вызывающую срабатывание переключателя (< 0,5 мм для воды), последний открывает магнито-электрический вентиль (Skinner Type V5), расположенный в трубопроводе, ведущем от резервуара с жидким азотом к сосуду дистиллятора. Быстрая замена резервуара может быть осуществлена благодаря применению усовершенствованной конструкции соединения трубопроводов, состоящей из припаянных к трубам стандартных фитингов, на которых укреплены микротовые кольца. Герметичность достигается с помощью обычных пружинящих зажимов, воздействующих на кольца.

**Л. А. 72207. Алюминиевый блок для определения точки плавления. Андерсон** (Aluminum melting point block. Anderson F. F.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 281 (англ.)

Описан Al-блок для определения точек плавления в-в в интервале 20—300° обычным термометром погружения с точностью ±1°. В верхней части блока сделаны три отверстия для капилляров с исследуемыми в-вами и одно — для термометра. Нагрев осуществляется тремя 75-вт нагревателями, включенными через регулируемый трансформатор. Капилляры подсвечиваются снизу 6-вт лампой через стержень из боросиликатного стекла. Наблюдение ведется сбоку через тубус с линзой. Быстрое охлаждение блока после измерений осуществляется обдувом сжатым воздухом.

**А. Л. 72208. Двухходовой кран для непрерывной работы. Граймс** (A two-way tap for continuous operation. Grimes F. A.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 1, 31—32 (англ.)

Описано устройство, позволяющее осуществить с мин. перемешиванием протекание двух жидкостей через кварцевую трубку. Устройство представляет собой тройник, один из ходов которого соединен с кварцевой трубкой, а два других, перекрываемых шаровыми клапанами, ведут к резервуарам с жидкостями. Эксцентрик, управляющий клапанами, обеспечивает поочередное открывание клапанов на 3 сек. с промежутками в 1 сек., когда

оба клапана закрыты. Приведен схематич. чертеж устройства.

**Л. А. 72209. О возможности применения монокристаллов каменной соли в качестве контрольных брусков для приборов PMT-2 и PMT-3. Гогоберидзе Д. Б., Копачский Н. А.** Сб. статей Ленингр. ин-та точной механ. и оптики, 1955, вып. 18, 46—56

Показано, что монокристаллы каменной соли удовлетворяют требованиям, предъявляемым к контрольным брускам при замере микротвердости. Лучшим способом подготовки поверхности является скол по плоскостям спайности. Кристалл проверяется на отсутствие напряжений и деформаций поляризационным микроскопом. При проверке приборов нагрузка должна быть больше 20 г. Однако при пользовании кристаллами каменной соли в качестве эталонов нарушается требование ГОСТ-2999—45 о том, чтобы твердость контрольного бруска была близка к твердости испытуемого материала.

**А. Б.-З. 72210. Выбор термоэлектронизации для термометров, предназначенных для фильтров и другого лабораторного оборудования. Букс** (Fiberglass thermo-elektro isolatiekous voor filterstaafjes en ander gebruik in het laboratorium. Boeke J. E.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 12, 186 (голл.)

**72211. Применение термисторов в химии. Футацуки** (化学領域におけるサーミスタの應用. 二本久夫), 分析化学, Бусэнки, Kagaku Japan. Analyst, 1956, 5, № 2, 122—132 (япон.)

**72212 К. Монохроматоры. Топорец А. С. М.**, Гостехиздат, 1955, 264 стр., илл., 8 р. 90 к.

**72213 Д. Новый тип calorimetра для измерения истинной теплоемкости керамических материалов. Скоген** (A new type of calorimeter for the measurement of true heat capacity of ceramic materials. Skogen Haven Sherman. Doct. diss., Rutgers Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1813 (англ.)

**72214 П. Способ устранения обесцвечивания фосфоров в катодноручевых трубках. Эванс** (Method of eliminating phosphor discoloration in cathode ray tubes. Evans Lyle William) [Sylvania Electric Products Inc.]. Пат. США 2678888, 18.05.54

Способ нанесения покрытия из неорганич. фосфора для изготовления экрана катодноручевой трубки отличается тем, что поверхность трубки покрывают сильно разб. р-ром  $KMnO_4$ , в который далее вводят водн. суспензию фосфора, р-р силиката щел. металла и желатинизирующий агент. После оседания фосфора удаляют избыточную жидкость.

**А. Х. 72215 П. Метод получения и применение полупроводниковых слоев на стекле. Блоджетт** (Method of forming semiconducting layers on glass and article formed thereby. Blodgett Katharine B.) [General Electric Co.]. Пат. США 2636832, 28.04.53

Метод получения полупроводниковых слоев на Pb-стекле отличается тем, что стекло, содержащее 60—85 вес.% окиси Pb, нагревают при пониженном давлении сначала при т-ре 300—400° до получения поверхностного проводящего слоя, а затем при т-ре > 400, но < 520° для дальнейшего повышения проводимости образца. Далее сопротивление поверхности повышают до требуемой величины путем ее окисления кипящей водой в течение различного времени.

**Б. Ш. См. также: Общелаб. приборы 73813, 73821. Масс-спектрометр 71169. Самодиффузия 71062. Поглощение ультразвука. волн. 71070. Термоосмос газов 71072. Спектроколориметр 73884. Измерение т-ры 73896. Фазовое равновесие 71454. Титрование 20763 Бх. Фотохимия**

71231. Электрохимия 71300. Полярография 71309, 71933. Адсорбция 71336. Аэрозоли 71374. Хлорирование Ti

71106. Анализ: органич. 72015, 72084; неорганич. 21152Бх. Др. вопросы 20715Бх, 20785Бх, 20787Бх.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

72216. Роль химической промышленности в развитии атомной энергии. Гольдшмидт (L'industrie chimique dans le développement de l'énergie atomique. Goldschmidt B.), Rev. défense nat., 1956, 22, jan., 40—54 (франц.)  
Обзор.

Ю. М.

72217. Технический прогресс и задачи упорядочения научно-технической терминологии. Климовицкий Я. А., Стандартизация, 1956, № 2, 14—19

Приведен проект тематики Комитета технич. терминологии АН СССР на ближайшие годы, в частности, по разделам: приборостроение (включая приборы для контроля и автоматич. регулирования технологич. процессов), переработка твердого топлива, нефти и газа, коррозия металлов. Г. Р.

72218. Утилизация тепла химических процессов в промышленности. Кон (化學工業におけるエネルギーの有效利用. 用昆吉郎), 化學工業, Karaku korē, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 7, 617—619 (япон.)

72219. Обзор развития некоторых отраслей химической промышленности в Англии и США. Уил (Chronique de Grande-Bretagne et des États-Unis. Weale F. J.), Chimie et industrie, 1955, 73, № 4, 785—790 (франц.)

72220. Основные проблемы тяжелой химической промышленности. Кейн (Heavy chemical industries some vital problems for consideration. Kane G. P.), J. Ind. and Trade, 1955, Nov., 77, 78, 80—83 (англ.)

Обсуждаются проблемы хим. пром-сти Индии во 2-м пятилетии: удешевление произ-ва путем использования отходов, увеличение мощности з-дов и т. д.; развитие произ-ва S (и ее замены другим сырьем для получения H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др. продуктов), N-, P- и K-удобрений; соды; хлорпроизводных; коксохим. и полупродуктов для произ-ва красителей; использование спирта для промышленных целей. Г. Р.

72221. Экономика австралийской химической промышленности. I. История развития и современное состояние. Аблитт, Коллин (Economic aspects of Australian chemical industry. I. Extent of the industry. Historical development. Present stage of development. Ablitt E. R., Collin R. N.), Chem. Engng and Mining Rev., 1954, 46, № 6, 225—227 (англ.)

72222 К. Энциклопедия химической технологии. Т. 15. Керк, Отмер (Encyclopedia of chemical technology. 15 vol. Eds. Kirk Raymond Eller, Othmer D. E. Interscience, 1947—1955, 30 doll. (англ.)

72223 К. Экономика химической промышленности. Часть I. Алекс (Ekonomika chemického priemyslu. I. časť. Alexy Julius. Bratislava, SVTL, 1956, 187, (1) s., il., 9 Kčs) (словац.)

### СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

72224. Получение элементарной серы из пиритов. Миттер, Дигхе (Recovery of elemental sulphur from pyrites. Mitter G. C., Dighe S. G.), Bull. Nat. Inst. Sci. India, 1955, № 5, 85—89 (англ.)

Обсуждаются различные способы получения S из пиритов с точки зрения экономичности их для Индии. Предложена схема хлорирующего обжига с возгонкой S и последующей переработкой полученных FeCl<sub>2</sub> и CuCl<sub>2</sub>. Электролизом р-ра CuCl<sub>2</sub> можно получить Cu при расходе электроэнергии, равном половине необходимого для получения Cu электролизом р-ра CuSO<sub>4</sub>. Г. Р.

72225. Источники отбросного сернистого ангидрида на производствах контактной серной кислоты и на металлургических заводах, перерабатывающих руды цветных металлов. Србек (Zdroje odpadního kyslíčnicku siřičitého z výroby kontaktní kyseliny sirové a hutí pro zpracování rud neželezných kovů. Srbek Josef), Chem. průmysl, 1956, 6, № 3, 101—104 (чеш.)

Описаны результаты исследования возможности использования отбросного SO<sub>2</sub> с различных произ-в Чехословакии для технич. переработки, а также для оздоровления воздуха и вод. И. Л.

72226. Химические продукты — ценные побочные продукты рудной промышленности. Мак-Клеелланд (Chemicals might valuable mine byproducts. McClelland W. R.), North. Miner, 1955, Annual Rev. Number, 25—26 (англ.)

Приведен обзор хим. произ-в в Канаде, потребляющих в качестве сырья отходы металлургич. пром-сти: 1) произ-во H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> из газов обжига Cu, Ni, Pb и Zr-руд; 2) произ-во жидкого SO<sub>2</sub> из газа с большим содержанием SO<sub>2</sub>, полученного при кислородной плавке Si-концентрата; 3) произ-во S, SO<sub>2</sub> и агломерированной окиси Fe из пиритов; 4) выщелачивание NiS из концентратов жидким NH<sub>3</sub> под давлением с дальнейшей переработкой р-ра и получением Ni и Co, а также (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в качестве побочного продукта. Г. Р.

72227. Опыт эксплуатации установки для обессеривания газа по способу «Коллин». Вильямс (Experiences in the operation of a collin desulphurising plant. Williams T. H.), Gas World, 1955, 142, № 3698, Suppl. 7—14, 22 (англ.)

Описана пущенная в 1952 г. установка на з-де в Корби (Англия) для селективной абсорбции H<sub>2</sub>S ~ 1,5%-ным р-ром NH<sub>3</sub> из коксового газа, содержащего (в г/м<sup>3</sup>): H<sub>2</sub>S 12—15, NH<sub>3</sub> 5—7, а также CO<sub>2</sub> и HCN. Газ с t-рой < 20° проходит последовательно 2 скруббера без насадок, разделенные каждый на 3 секции; р-р с t-рой на 1—2° ниже (для предупреждения конденсации нафталина) подается насосами противотоком через все секции, где разбрызгивается через спец. сопла и проходит всю высоту без образования пленки на стенках; потеря давления в скруббере 75—100 мм вод. ст. Кроме H<sub>2</sub>S, поглощается часть CO<sub>2</sub> и HCN. Загрязненный р-р проходит коковый фильтр и подается большей частью через теплообменники в нижнюю часть десорбера (с колпачковыми тарелками), где нагревается до 98° глухим паром; меньшая, холодная часть р-ра, подается в верх десорбера (24—28°) и служит флегмой для удержания NH<sub>3</sub> в р-ре. Регенерированный р-р через теплообменники и холодильники возвращается на орошение скрубберов. Выделяющийся в десорбере H<sub>2</sub>S поступает в камеру сжигания (1130—1180°) установкой для произ-ва H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (мощностью 360 т/сутки (60° Be°); затем газы, содержащие 5—5,5% SO<sub>2</sub>, проходят котел-утилизатор и, в случае необходимости, дополнительный холодильник и с t-рой 410—430° поступают в контактный аппарат, имею-

щий 6 слоев катализатора ( $V_2O_5$ ), охлаждаемых снаружи воздухом с т-рой минимально  $130^\circ$  (для предупреждения конденсации  $SO_3$ ). Горячий воздух направляется в камеру сжигания, причем часть его возвращается в смеси с холодным воздухом на охлаждение катализатора. Степень контактирования  $\sim 99\%$ . Полученные  $SO_3$  и  $H_2O$  конденсируются в башне с керамической насадкой, орошаемой 78,5%-ной к-той, циркулирующей через оросительные холодильники; максим. конц-ия получаемой к-ты немного  $> 78,5\%$ . Выходящие из башни газы через увлажнитель и мокрый электрофильтр выбрасываются в атмосферу. Приведены данные об усовершенствованиях и эксплуатации абсорбционных установок, работающих по способу «Коллин».

Г. Р.

**72228 К. Технология серной кислоты. Какабадзе, Бучукур** (გაზიფიკაციის ტექნოლოგია, კაკაბაძე ზ. ბუჩუკური ი., თბილისი, ტექნიკა და შრომა, 1955, 405 გვ., 10 მზ. 30 კვ. 1 ბილი, «Техника да шрома», 1955, 405 стр., 10 р. 30 к. (груз.))

**72229 П. Способ и аппаратура для извлечения серы из обогащенной газоочистительной массы. Пильц, Йоклик** (Verfahren und Vorrichtung zur Entschwefelung angereicherter Gasreinigungsmasse. Pilz Karl, Joklik Alois) [Metall. Ges. A.-G.]. Пат. ГДР 10183, 29.07.55

S, содержащуюся в отработанной газоочистительной массе (ГМ)  $\sim 50\%$  S, окисляют воздухом при т-ре ниже т-ры воспламенения (ниже  $400^\circ$ ), для чего к воздуху добавляют инертный газ (дымовые газы). Одновременно с р-цией окисления S в  $SO_2$  (40% всей S) происходит возгонка S (56% всей S) и образование  $FeSO_4$  (4% всей S), а также разложение смолы и цианистых соединений. Выходящие из реактора газы используют различными способами: 1) добавляют к ним  $NH_3$  и водяной пар, выделяют из газа  $(NH_4)_2SO_3$  и S и получают 70–80%-ный р-р  $(NH_4)_2S_2O_8$ , который перерабатывают в  $(NH_4)_2SO_4$  и S; 2) добавляют вторичный воздух и горючий газ для сжигания паров S и получают газ, содержащий 5–7%  $SO_2$ . ГМ после удаления S реактивируют обработкой щел. р-ром (лучше р-ром  $NH_4OH$ ), причем  $FeSO_4$  переходит в  $Fe(OH)_2$ , окисляющаяся затем на воздухе в  $Fe(OH)_3$ ; активированная ГМ обладает большой поглощательной способностью по отношению к  $H_2S$ . Реактор для окисления S отличается следующими особенностями: для предупреждения уноса ГМ скорость газа на выходе не должна превышать 20 м/сек (в расчете на свободное сечение); отверстие газопровода, подающего смесь воздуха с дымовыми газами, защищено колпаком от попадания ГМ; высота слоя ГМ ниже края колпака должна быть значительно больше высоты слоя ГМ над колпаком для создания большего сопротивления потоку газа в направлении отверстия для выгрузки ГМ, чем в направлении верхней поверхности ГМ.

Г. Р.

**72230 П. Метод изготовления коллоидной растворимой серы, применяющейся в сельском хозяйстве или садоводстве. Дёйфес** (Verfahren zur Herstellung von kolloidal löslichem Schwefel mit seine Verwendung im Acker-oder Gartenbau gestattenden Eigenschaften. Duijffes Werner). Пат. ФРГ 878938, 8.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10569 (нем.)]

Концентрированный р-р полисульфидов щел. металлов помещают в кислотную среду в присутствии защитного коллоида вместе с одной или многими солями, выделяющими  $SO_2$  при взаимодействии с присутствующей к-той. S дают агломерироваться и отделяют ее от жидкости через фильтрацию или центрифугирование. Затем агломерированную S можно промывать водн. р-ром неполярного в-ва (меласса или декстрина) с последующим удалением  $H_2O$ . Можно также смешать S с р-ром защит-

ного коллоида и смесь выпарить до пасты или порошка. Продукт применяется в сельском хозяйстве и садоводстве.

В. С.

**72231 П. Способ получения сероводорода или серной кислоты и металлического железа из сульфата железа, в частности из сульфата железа, полученного при переработке отработанных кислот для травления. Факкерт** (Verfahren zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure und metallischem Eisen aus Eisensulfat, insbesondere aus dem bei der Aufarbeitung von verbrauchten Beizsäuren anfallenden Eisensulfat. Fackert Walter). Пат. ФРГ 934585, 27.10.55

$FeSO_4$  в частности полученный при переработке отработанных травильных р-ров и содержащий кристаллизационную воду, восстанавливают газом, содержащим  $H_2$  (напр., коксовальным газом или газом, полученным при неполном сжигании последнего), при т-ре  $> 600^\circ$  ( $800$ – $1000^\circ$ ), причем получается очень чистое металлич. Fe и  $H_2S$ , или, в зависимости от т-ры р-ции, смесь  $H_2S$  и  $SO_2$ . Сжиганием  $H_2S$  можно получить  $SO_2$ , а затем  $H_2SO_4$ .

Г. Р.

См. также: 72689

## АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

**72232. Завод азотных удобрений в Исландии. Тордарсон** (Den islandske kvaelstofgödningsfabrik. Thordarson Runolfur, Ingeniøren, 1956, 65, № 22, 469–472 (англ.))

Описан з-д в Гуфунсе близ Рейкьявика производительностью 6500 т/год связанного N.  $H_2$  получается электролизом воды,  $NH_3$  — по способу Н. Е. С.,  $NHNO_3$  — под давлением,  $NH_4NO_3$  — по оригинальному новому методу. (см. РЖХим, 1956, 72268).

Г. Р.

**72233. Большой завод синтетического аммиака. Вивиан** (Synthetic ammonia plant. Vivian C. H.), Compressed Air Mag., 1955, 60, № 10, 288–296 (англ.). Описан з-д синтетич.  $NH_3$  и мочевины Grace Chemical Co. близ Мемфиса (Теннесси, США) (см. РЖХим, 1956, 22909) с указанием особенностей установленных компрессоров.

Г. Р.

**72234. Производство безводного аммиака из водорода, получаемого в качестве побочного продукта. Арнольд, Диксон** (From by-product hydrogen to anhydrous ammonia. Arnold J. H., Dixon W. T.), Petrol. Process, 1956, 11, № 1, 62–66 (англ.)

Описаны схема, оборудование и 1,5-годичный опыт работы з-да Atlantic Refining Co. в Филадельфии (США) производительностью  $> 100$  т/сутки  $NH_3$ . З-д (первый в США использует отходящий газ каталитич. реформинга нефти, содержащий (в %):  $H_2$  95–86,6,  $CH_4$  0,6–3,2,  $C_2H_6$  0,6–2,5,  $C_3H_8$  1,9–4,6, высших углеводородов (УВ) 1,9–3,1,  $H_2S$  0,23 г/м<sup>3</sup>; предусмотрена возможность использования смеси этого газа с водяным газом.  $N_2$ , содержащий  $\leq 0,0025\%$   $O_2$ , из ректификационной колонны проходит по непрерывнодействующей ветви теплообменника (для предупреждения загрязнения) и сжимается затем до 28 атм; часть его поступает в холодный блок для сжигания и направляется в колонну для промывки  $H_2$ , а остальная — смешивается с чистым  $H_2$ . Газ каталитич. реформинга поступает на з-д под давл. 28 атм, очищается от  $H_2S$  промывкой р-ром NaOH и водой, высушивается охлаждением до  $10^\circ$ , а затем активированным глиноземом до точки росы  $-62^\circ$  и направляется в холодный блок, обслуживаемый каскадной холодильной установкой с 3 циклами: пропановым, этиленовым и метановым;  $H_2$  промывается в колонне жидким  $N_2$  и выходит из установки с содержанием  $\sim 10\%$   $N_2$ . После дозировки азотом газовая смесь сжимается до 210 атм в 2 ступени в поршневом компрессоре, первые



2 цилиндра которого служат для сжатия  $N_2$ ; после 1-й ступени газовая смесь подогревается паром до  $205^\circ$  в трубчатом нагревателе и проходит  $Cu-Ni$ -катализатор для окончательной очистки газа до содержания  $O_2 \leq 0,001\%$ ,  $Ar$  и др.  $\leq 0,01\%$ . Колонна синтеза  $NH_3$  имеет 6 слоев катализатора, подвод холодного газа между слоями катализатора для регулирования т-ры и пусковой электроподогреватель. Использование  $H_2$  на з-де достигает  $97\%$ , так как продувка для удаления инертных газов не нужна. Выделение пропана и тяжелых УВ в жидком виде составляет  $96\%$ . Основные аппараты (за исключением абсорбторов  $C_2H_2$  в установке разделения воздуха и осушителей исходного газа) воздушный компрессор и циркуляционный насос синтеза установлены без резерва; остальные большие компрессоры установлены по 2-й половинной мощности. Г. Р.

### МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

72235. Литий. Эйго, Франклин, Кливер (Lithium. Eigo, Daniel P., Franklin James W., Cleaver George H.), Engng and Mining J., 1955, 156, № 9, 75—89 (англ.)

Обзор. Деятельность американских компаний по добыче и переработке  $Li$ -руд; главные месторождения и  $Li$ -минералы; данные о мировой добыче и экспорте  $Li$ -минералов, о произ-ве  $Li$ -концентратов и их экспорте из Южно-Африканского Союза в 1948—1953 гг., о потреблении  $Li$ -соединений в различных отраслях пром-сти США и ценах на  $Li$ -концентраты и  $Li$ -соединения; методы добычи, обогащения  $Li$ -руд и переработки концентрата для получения металл.  $Li$  и его соединений; применение  $Li$ -соединений в пром-сти. Г. Р.

72236. Море как источник химического сырья. Кук (The sea as a chemical store. Cook J. Gordon), Discovery, 1956, 17, № 2, 71—74 (англ.)

Приведен обзор развития и состояния произ-ва  $NaCl$ ,  $B$  и  $MgO$  из морской воды. Обсуждаются возможности извлечения из морской воды солей  $K$  и др. Библ. 4 назв. Г. Р.

72237. Принципы гидрохимической переработки калийно-магниевых солей Прикарпатья. Якубсон С. И., Давиденко Н. К. В сб.: Местные минеральные удобрения УССР. Вып. 1, Киев, Изд-во АН УССР, 1954, 328—333

При переработке калийно-магниевых солей Прикарпатья гидротермич. методом (РЖХим, 1956, 26166) продуктами конверсии являются: водорастворимая (солевая) часть, состоящая в основном из сульфатов  $Na$  и  $K$  при отношении  $Na_2SO_4 : K_2SO_4$  равном 1,7—2,13, и нерастворимая часть, состоящая из трепела,  $MgO$  и  $MgSiO_3$ . Принципиальная технологич. схема переработки водорастворимой части состоит в выщелачивании солей из продуктов обжига при  $100—106^\circ$  оборотными маточными р-рами, разб. промывными водами; образующийся горячий р-р подвергается ступенчатому охлаждению и в интервале  $100—30^\circ$  кристаллизуется глазерит; при этом часть воды испаряется за счет вакуум-кристаллизации. При дальнейшем охлаждении до  $20^\circ$  кристаллизуется мирабилит, а маточный р-р возвращается на выщелачивание. Расчет материального баланса процесса показывает, что кол-во оборотных шлаков на 1 т  $K_2SO_4$  составляет 12—14 т. В качестве готовой продукции по этому методу получают глазерит и  $Na_2SO_4$ . Глазерит, содержащий  $40\%$   $K_2O$ , может быть использован непосредственно как удобрение или переработан на  $K_2SO_4$ . Степень извлечения  $K$  достигает  $97—98\%$ . Ю. К.

72238. К вопросу использования горячих соляных источников и морской воды на Дальнем Востоке для добычи соли. Жирмунский А. М., Розен Б. Я.,

Сообщ. Дальневост. филиала им. Комарова АН СССР, 1954, вып. 6, 5—10

Описаны термальные соляные источники Камчатки и Чукотки. Добыча  $NaCl$  на базе этих источников может быть осуществлена: 1) концентрированием слабых соляных вод за счет собственного тепла и окончательной упаркой в вакуум-аппаратах; 2) выпаркой морской воды, подаваемой по трубопроводу от побережья в район горячих источников, за счет тепла последних. Библ. 20 назв. Г. Р.

72239. Обжиг кальцита. I. Влияние скорости нагревания и температуры на плотность окиси кальция. Фишер (Calcination of calcite: I, effect of heating rate and temperature on bulk density of calcium oxide. Fischer H. C.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 7, 245—251 (англ.)

Изучено влияние скорости нагревания и т-ры при обжиге кальцита на плотность, пористость, усадку и размеры кристаллов  $CaO$ . Т-ра нагревания изменялась от  $800$  до  $1400^\circ$ . Скорость нагревания изменялась во время и после диссоциации  $CaCO_3$  соответственно от  $6$  до  $95$  град/мин. и от  $5,5$  до  $100$  град/мин. Изучено также влияние времени выдержки при максим. т-ре на плотность  $CaO$ . Плотность продукта обжига  $CaCO_3$  увеличивается с повышением максим. т-ры обжига и с увеличением скорости нагревания, в особенности в период диссоциации  $CaCO_3$ . При низких т-рах обжига увеличение плотности  $CaO$  с повышением скорости нагревания незначительно. При высоких т-рах обжига скорость нагревания оказывает более сильное влияние на плотность  $CaO$ . При очень быстром нагревании механизм диссоциации  $CaCO_3$  другой, чем при медленном нагревании. В первом случае поверхность кусков кальцита спекается, и диссоциация внутри куска замедляется. И. З.

72240. Применение графита в печи для получения плавного трикальцийфосфата. Олмонд, Албрект (Now to built a graphite furnace. Almond L. H., Albrecht W. L.), Chem. Engng, 1955, 62, № 9, 179—182 (англ.)

Плавный  $Ca_3(PO_4)_2$  получают в шахтной печи при  $1400—1500^\circ$ . Высокие т-ры, выделение  $HF$  способствуют быстрому разрушению материалов, из которых выполнены под и стены рабочего пространства. Удачным решением явилось применение графитовых блоков в качестве конструкционного материала; толщина блоков  $\sim 300$  мм. Размеры рабочего пространства печи, выполненного из графита: внутренний диам.  $2500$  мм, высота  $3150$  мм. Снаружи графитовые блоки орошаются водой, что обеспечивает интенсивное их охлаждение: т-ра не должна превышать  $425^\circ$ . После эксплуатации печи в течение 17 месяцев состояние ее хорошее. Ю. П.

72241. Новый завод фосфорной кислоты применяет новый вращающийся лотковый фильтр.— (New phosphoric acid plant uses novel rotating-tray filter.—), Chem. Engng, 1954, 61, № 6, 128, 130 (англ.)

Описан з-д в Стриторе, Иллинойс (США). Измельченный природный фосфат подается весовым дозатором в экстрактор, где смешивается со слабой  $H_3PO_4$ , возвращаемой с фильтра, а затем с  $H_2SO_4$ . Экстракция проводится в двух реакторах диам.  $5,1$  м, разделенных на 4 отделения вертикальными перегородками из слоистого порного кирпича на замазке из фурановой смолы. Отделения (каждое с мешалкой) соединены друг с другом попеременно наверху и внизу. С помощью вакуум-испарителя, через который циркулирует необходимое кол-во пульпы, поддерживается оптимальная т-ра р-ции (не выше  $63^\circ$ ), позволяющая выращивать крупные, легко фильтрующиеся кристаллы  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . При такой т-ре возможно применение гуммированной стали. Выделяющиеся при экстракции фтористые газы

улавливаются в скруббере. Установлен вращающийся (5 об/час.) горизонтальный фильтр диам. 8,4 м с 15 лотками. Пульпа из двух последних отделений экстрактора подается на лоток фильтра, где нет вакуума. При вращении лоток с пульпой попадает в 1-ю зону вакуума, где отсасывается продукционная  $H_3PO_4$ . Полученная лепешка фосфогипса промывается последовательно противотоком: дважды промывными р-рами и 1 раз водой. Затем лоток переворачивается, и лепешка выдувается сжатым воздухом в репульпер, откуда сбрасывается в пруд по полиэтиленовому трубопроводу, плавающему на поверхности, что облегчает распределение фосфогипса. Фильтрующая ткань промывается струей воды и высушивается вакуумом для предупреждения разбавления к-ты при следующем обороте фильтра. Благодаря экономии воды можно получить к-ту с содержанием 30—32%  $P_2O_5$ . Выход  $P_2O_5$  составляет 95%. Приведена схема произ-ва. Конструкция фильтра см. РЖХим, 1956, 34758.

**72242. Селен. Элкин (Selenium. Elkin E. M.),** Canad. Metals, 1955, 18, № 11, 30, 32, 34—35 (англ.)

Рассмотрены свойства, сырьевые источники и методы получения Se; применение селеновых выпрямителей и фотоэлементов в различных областях техники и промышленности; применение Se для изготовления красителей, эмалей и в металлургии. Сообщаются некоторые экономич. показатели: с 1947 по 1952 г. мировое производство Se составило ~450 т (более 1/2 произведено в США, ~1/3 в Канаде). Выпуск в 1955 г.: США ~400 т, Канада ~180 т, СССР ~45 т, Швеция ~45 т, Япония ~22,5 т и т. д.

**72243. Получение двуокиси марганца из бедных руд. Фрейтаг (Braunsteingewinnung aus armen Erzen. Freitag Rudolf),** Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 2, 32 (нем.)

Описываются дитионатный способ и способ Носсена по обогащению бедных Mn-руд. По 1-му способу бедная Mn-руда обрабатывается в экстракционных башнях противотоком  $SO_2$ . Образующиеся при этом сульфат и дитионат Mn расщепляются с помощью  $Ca(OH)_2$  в гидроксид Mn, которая при слабом прокаливании дает смесь  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$ . По способу Носсена низкопроцентная Mn-руда обрабатывается  $HNO_3$ . Получающийся при этом р-р азотнокислого Mn слабо прокаливается во вращающейся пламенной печи с избытком воздуха и превращается в  $MnO_2$ . 95%  $HNO_3$  регенерируется и снова применяется для обработки руды. Этим способом можно обрабатывать руду и с высоким содержанием Fe, так как последнее при указанной обработке не растворяется. Отмечается, что в настоящее время в США за отсутствием высококачественных Mn-руд считают целесообразным обогащать и Mn-содержащие шлаки доменных печей.

**72244. Проектирование и строительство нового бромного завода в Эмлуиче.**—(The design and construction of the new bromine plant at Amlwch.), Civil Engng and Public Works Rev., 1954, 49, № 577, 709—713 (англ.)

Описаны производственный процесс (см. также РЖХим, 1954, 36515; 1955, 19723;) и сооружения бромного з-да в Эмлуиче: водоприемник, насосная, отдувочная башня, абсорбционная камера и др., а также методы их строительства и покрытия коррозионнотокими материалами (резиной и эбонитом).

**72245 П. Нитрат аммония. Уэтсон (Ammonium nitrate. Whetstone John)** [Imperial Chemical Industries Ltd. Канад. пат. 505637, 7.09.54]

Способ получения модифицированного  $NH_4NO_3$  (I) заключается в индуцировании, кристаллизации I из его водн. р-ра, содержащего 0,01—1 вес. ч., по крайней мере одного сульфированного ароматич. красителя (K)

на 100 ч. I. K вызывает кристаллизацию I из его насыщ. р-ра при таком уровне т-ры, при котором устойчивой формой является нитрат аммония, образующийся в виде брусочков, пластинок и кружков. K может быть смесью Na- или  $NH_4$ - солей ди- и трисульфокислот парарозанилина и розанилина. Растворимость K в насыщ. водн. р-ре I при  $20^\circ \geq 0,05\%$ .

**72246 П. Метод и аппаратура для приготовления тонкодисперсных безводных гидроокисей щелочных металлов. Браунинг (Method and apparatus for preparing finely divided anhydrous alkali metal hydroxides. Browning Lewis M. Jr)** [Socony Mobil Oil Co., Inc.], Пат. США 2718458, 20.09.55

Патентуется метод непрерывной дегидратации водн. р-ра щелочи (Щ) для получения тонкодисперсной твердой Щ (колл. размеров). В башню с несмешивающейся с водой жидкостью (НВЖ), кипящей в пределах 38—260° (газолин, керосин), вводят тонкораспыленные струи р-ра Щ (напр., 20—70% NaOH) или эмульсии р-ра Щ в НВЖ в виде непрерывной фазы. В башне поддерживается т-ра, равная т-ре кипения смеси НВЖ с р-ром Щ, и в нее вводятся нагретые пары в точке, отстоящей от места ввода струй Щ так, чтобы: 1) обеспечить достаточную высоту падения капель, чтобы вода из них вся испарилась (время падения капель  $\geq 10$  мин.); 2) сильно перемешивать эту суспензию; 3) поддерживать т-ру этой суспензии, равную т-ре кипения суспензии, под давлением выше атмосферного, существующим в верхней части башни. При этом из капель р-ра Щ испаряется вся вода, капли становятся плотнее и падают на дно этой башни, выполненное в форме конуса. Эта суспензия течет вниз от точки ввода в башню нагретых паров НВЖ через зону, где вода испаряется и получаются мельчайшие частицы безводн. Щ и образуется суспензия этих частиц в НВЖ. Суспензия охлаждается до т-ры ниже т-ры плавления безводн. Щ, при этом мельчайшие частицы Щ свободно падают в НВЖ и не находятся в контакте с твердыми поверхностями, имеющими т-ру ниже т-ры плавления этих частиц. Последние удаляются в виде взвеси в НВЖ, затем от них отделяют НВЖ и объединяют последнюю с НВЖ, образующейся после расслоения верхнего конденсата. Объединенные порции НВЖ нагревают до т-ры  $\geq$  т-ры кипения смеси НВЖ с водн. р-ром Щ и вводят в башню в качестве нагретых паров.

**72247 П. Способ получения гидроксиламинсульфата. Рель (Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminsulfat. Röhl Hermann)** [Chemische Werke Hüls A.-G.], Пат. ФРГ 936264, 7.12.55

Способ получения гидроксиламинсульфата (I) превращением растворенной или суспендированной в воде смеси нитрита с гидроксидом, карбонатом и/или сульфитом  $NH_4$ , щел. или щел.-зем. металла (предпочтительно  $NH_4$ , Na, Ca) с помощью  $SO_2$  или газа, содержащего  $SO_2$ , в гидроксиламиндисульфат (II) с последующим гидролизом последнего в I отличается тем, что указанное превращение проводят в присутствии сульфида  $NH_4$  или щел. или щел.-зем. металлов (предпочтительно  $Na_2S$ ) для предотвращения побочных р-ций, снижающих (особенно при т-ре  $5^\circ$ ) выход I; при этом облегчается регулирование pH, которое остается почти постоянным. Сульфид добавляют при т-ре р-ций от 0 до  $10^\circ$ , 0,02 моля на 1 моль нитрита, а при т-ре от 10 до  $20^\circ$  0,03 моля. Р-цию можно проводить в конц. р-ре даже при  $30^\circ$  и получать выход до 98%. Охлаждения р-ра не требуется. Пример. В р-р, содержащий (г/л):  $NaNO_2$  100 и  $Na_2SO_3$  93 с добавлением 0,22 вес. ч.  $Na_2S$  на 100 ч. р-ра, пропускали при  $0^\circ$  в течение 1,5 час. смесь 50%-ной  $H_2S$  и  $CO_2$ ; pH р-ра понизился от 7—6 до 5; дальнейшее снижение показывает окончание р-ции. Р-р II нагревали для гидролиза и отделяли выделившуюся S. Выход 97,2% (без сульфида 82%). Г. Р.

**72248 П.** Переработка смешанной соли, состоящей из карналлита и каменной соли. Круль (Verfahren zur Verarbeitung von Mischsalz aus Carnallit und Hart-salz. Krull Otto). Пат. ГДР 10814, 26.11.55

Неравновесный р-р карналлита (К) с помощью добавления искусств. К насыщают таким образом, что получают более подходящие конечные щелока и пониженные потери KCl. Например, при содержании в р-ре 300 г/л  $MgCl_2$  (при охлаждении в вакууме) из 1000 т смешанной соли, содержащей 40% К, получают потери  $KCl \approx 3,8$  т. Из р-ра, содержащего 380 г/л  $MgCl_2$  как было найдено эмпирически, при тех же условиях потери KCl составляют 1,8 т. Л. Х.

**72249 П.** Извлечение окиси бериллия из берилла. Шёнлауб (Process of extracting beryllium oxide from beryl. Schoenlaub Robert A.) [Sylvester Processes, Inc.]. Пат. США 2721116, 18.10.55

Тонкоизмельченную смесь берилла (I) и окислов Mg и Ca (5—8 молярных ч. CaO и 3,5—5,5 молярных ч. MgO на 1 молярную ч. I) сплавляют при 1300—1650°. После 2-часовой выдержки плав охлаждают до 1100°, скорость охлаждения  $\leq 150^\circ$  в час. Измельченный до —250—100 меш плав суспендируют в воде (отношение твердого в-ва (Т) к жидкому (Ж) 1:20); добавляют 10%-ный избыток минер. к-ты и перемешивают в течение 3—4 час. Отделенную от р-ра и промытую пасту вторично обрабатывают р-ром минер. к-ты (рН~2), удаляя дисперсную  $SiO_2$  (Т:Ж суспензии = 1:10). Окончательно отмытый и высушенный осадок концентрат содержит 60—85%  $BeO$  при извлечении ~90—97%. Шихта может быть составлена из природных материалов (доломит или доломит с известняком), взятых в соответствующих пропорциях. Слабый основной окисел ( $MgO$ ) обеспечивает наилучшее вытеснение свободной  $BeO$  из силикатной структуры; сильный основной окисел ( $CaO$ ) образует растворимые ортосиликаты. Окись может быть заменена другими сильными основаниями ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $SrO$ );  $MgO$  — слабыми. Сплавление можно производить также и с одной  $CaO$ . Таким путем осуществляют дальнейшую рафинировку полученного концентрата (II) (сплавление с  $CaO$  целесообразно при содержании в II  $\leq 70\%$   $BeO$ ). Шихту составляют в этом случае из расчета 2 моля и 1—3 молей  $CaO$  соответственно на каждый моль  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , содержащихся в II. После нагрева до ~1650° спек охлаждают и отмывают, как описано выше. В случае применения для рафинировки II  $Na_2CO_3$  (50 ч. соды на 100 ч. II), спекание проводят при т-ре ~950—1200°. Пирометаллургич. методы рафинировки позволяют контролировать величину кристаллов  $BeO$ , зависящую от скорости кристаллизации расплава. Содержание  $BeO$  в готовом продукте составляет 98—99% при общем извлечении из I 87—89%. Л. Х.

**72250 П.** Способ улучшения сушки влажных смесей солей, содержащих нитраты, при одновременном уменьшении их гигроскопичности. Карбе, Бос (Verfahren zur Verbesserung der Trocknungseigenschaften feuchter, nitrathaltiger Salzmischungen unter gleichzeitiger Verminderung der Hygroskopizität. Karbe Kurt, Books Wilhelm) [Gewerkschaft Victor]. Пат. ФРГ 927385, 9.05.55

К гранулированной влажной смеси солей, полученной, напр. при разложении фосфоритов  $HNO_3$  к-той и последующей нейтр-ции, перед сушкой или в начале ее одновременно прибавляют  $CaSO_4$  (с любым содержанием кристаллизационной воды) и  $K_2SO_4$  2—5% от общего кол-ва сухой массы. При этом наступает почти мгновенное схватывание влажной массы, которая перестает липнуть в процессе дальнейшей сушки. Гигроскопичность готового материала очень уменьшается. В тех случаях, когда во влажной массе уже присутствует один из указанных сульфатов, напр.  $CaSO_4$ , выпадающий при получении смешанных удобрений, к массе при-

бавляют 2—5%  $K_2SO_4$ . При получении смешанных удобрений, содержащих KCl, часть KCl заменяется  $K_2SO_4$ . Если во влажной смеси присутствует  $K_2SO_4$ , требуется прибавление  $CaSO_4$ ; при разложении фосфорита в присутствии  $K_2SO_4$  необходимо лишь обеспечить определенный избыток последнего. Л. Х.

**72251 П.** Способ получения метафосфата щелочного металла из технической фосфорной кислоты без промежуточной кристаллизации первичного ортофосфата щелочного металла. Хейнерт, Шлегель (Verfahren zur Herstellung von Alkalimetaphosphat aus technischer Phosphorsäure ohne zwischenzeitliche Kristallisation von primärem Alkaliorthophosphat. Hei-north Erich, Schlegel Fritz) [Henkel und Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 934351, 20.10.55

Техническую  $H_3PO_4$  или р-р, полученный обработкой воды, суспензии простого или двойного суперфосфата р-ром  $Na_2SO_4$  и содержащий  $NaH_2PO_4$  и  $H_3PO_4$ , нейтрализуют щелочью, напр. содой, до образования монофосфата щел. металла и без кристаллизации последнего добавляют  $NH_3$  в кол-ве, необходимом для осаждения загрязняющих р-р примесей и перевода части (30—50%) монофосфата в дифосфат. После отделения примесей р-р выпаривают и остаток плавят в том же аппарате, напр. во вращающемся барабане, улавливая выделяющийся  $NH_3$ . Полученный метафосфат щел. металла содержит, напр.  $Na_2SO_4$  2%,  $CaO + MgO + Fe_2O_3 + Al_2O_3 < 0,5\%$ . Е. Б.

**72252 П.** Одновременное получение фосфата кальция и фосфата щелочного металла из природных фосфатов. Зевон (Gleichzeitige Herstellung von Calcium- und Alkaliphosphaten aus Rohphosphaten. Sevon Johan) [Runar Mauritz Oernhjelm]. Пат. ФРГ 889142, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 25, 5868 (нем.)]

Природный фосфат разлагают смесью HCl (к-та) и  $H_2SO_4$ , отделяют  $CaSO_4$  и нейтрализуют фильтрат гидроокисью или карбонатом щел. металла. Соотношение HCl:  $H_2SO_4$  устанавливают в зависимости от желательного выхода фосфатов щел. металла и Ca. Смесью к-т можно получать пропуская  $Cl_2$  и  $SO_2$  в воду или непосредственно во взвесь природного фосфата в воде. Если вместо воды для взмучивания природного фосфата многократно применять фильтрат, полученный после разложения, то после нейтрализации получают конц. р-р фосфата щел. металла. Е. Б.

**72253 П.** Активированная окись алюминия, свободная от мелких частиц. Эман (Activated alumina free of fines. Ehma Philip J.) [Ansul Chemical Co.]. Пат. США 2720492, 11.10.55

Активированную  $Al_2O_3$ , имеющую любой размер зерен (напр., + 40 меш), перемешивают с порошкообразным  $P_2O_5$ , взятым в кол-ве (в вес. %) 0,05—5. Если остаточное содержание влаги и активированной  $Al_2O_3$  велико, требуется реактивация после обработки повышенным кол-вом  $P_2O_5$ . Взаимодействуя с влагой окиси,  $P_2O_5$  образует очень тонкий слой к-ты, которая с мелкими частицами  $Al_2O_3$  дает фосфат алюминия, кристаллизующийся на поверхности зерен и прочно сцепленный с ней. Такая окись Al, применяемая как осушитель, почти не содержит мелких частиц и обладает повышенной устойчивостью к истиранию. Л. Х.

**72254 П.** Способ получения чистой кремневой кислоты. Витцман, Земиш, Кёлер (Verfahren zur Gewinnung reiner Kieselsäure. Witzmann Hans, Semisch Gerhard, Köhler Helmut). Пат. ГДР 4941, 15.06.55

Для получения чистой  $H_2SiO_3$  (I) в частности пригодной для люминесцентных составов, приливают постепенно при перемешивании на холоду: 1) 33%-ный р-р технич. жидкого стекла в равный объем 20%-ной чистой HCl — (к-та) или 2) р-р  $Na_2SiO_3$  (уд. в. 1,07) в такую же к-ту в соотношении (по объему) 5:1. Затем



добавляют немного  $H_2O_2$  для окисления титановой к-ты в пертитановую, промывают горячей водой для извлечения Fe и добавляют р-р  $NH_4CNS$  для десорбции Fe из геля I, которое отделяют в виде  $Fe(CNS)_3$  вместе с жидкой фазой. Гель промывают горячей водой до исчезновения окраски. Выход  $\sim 60\%$ ; содержание Fe  $< 10^{-5}$  г на 1 г  $SiO_2$ . Для быстрой коагуляции и получения тонкодисперсного геля к золю, содержащему HCl (к-та; pH  $\approx 2$ ), добавляют  $NH_3$  и очищают гель как указано выше. Можно также подсушенный, частично обезвоженный гель обработать вторично  $NH_4CNS$  и экстрагировать  $Fe(CNS)_3$  эфиром. Г. Р.

**72255 П. Получение коллоидных растворов кремниескислоты. Дерибергер** (Process for the manufacture of colloidal silica solutions. Dirnberger Lawrence A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.] Канад. пат. 510502, 1.03.55

Золь кремниескислоты получают путем удаления ионов Na из водн. р-ра  $Na_2SiO_3$ , содержащего  $> 3,5\%$   $SiO_2$ . Такой р-р пропускают восходящим потоком через реакционную зону, где осуществляется контакт с измельченным катионитом (I). Скорость потока такова, что I суспендируется в р-ре, не удаляясь, однако, из реакционной зоны. Затем снизу вверх пропускают воду с такой скоростью, что I суспендируется в воде. Благодаря этому от I отмываются остатки золя. Л. Х.

**72256 П. Тройные сульфиды титана и щелочноземельных металлов и их получение. Олдерсон, Мейнард** (Ternary alkaline earth metal sulfides of titanium and their preparation. Alderson Witty Lysle, Jr, Maynard John T.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.], Пат. США 2728637, 27.12.55

Смесь окислов или гидроксидов Ti и щел.-зем. металлов (Ca, Ba, Sr), взятых в молярном отношении 1:1, нагревали в атмосфере  $H_2S$  до  $500^\circ$ . По окончании выделения  $H_2O$  и S т-ру повышали до  $800-1400^\circ$  (предпочтительно  $1000-1200^\circ$ ) и в течение 10-360 мин. смесь спекали в токе инертного газа ( $He$ ,  $N_2$ ) или  $H_2S$ . Продолжительность спекания зависит от природы реагентов, т-ры и конц-ии  $H_2S$  или инертного газа. Процесс ведется при атмосферном давлении. Предпочтительнее спекать готовые сульфиды Ti и щел.-зем. металла, взятые также в эквимольном отношении. На 1 моль Ca, Ba или Sr в готовом продукте приходится 2,5-3 моля S; сульфид Ba и Ti примерно отвечает ф-ле  $BaTiS_3$ . Эти сульфиды при нагревании до  $1400^\circ$  с пористыми керамич. изделиями образуют на них прочные темнобронзовые покрытия с металлич. блеском и могут быть использованы как пигменты и глушители для стекол, глазурей и эмалей. Л. Х.

**72257 П. Способ получения окиси циркония в форме кубических кристаллов. Шенлауб** (Process of recovering zirconium oxide in the form of cubic crystals. Schoenlaub Robert A.) [Zirconium Corp. of America], Пат. США 2721115, 18.10.55

При введении небольшого кол-ва  $CaO$  (образующей твердый р-р) в  $ZrO_2$ , последний кристаллизуется в стабильной куб. форме, которая с изменением т-ры не переходит в другие кристаллич. формы. Примерно 100 ч. циркона смешивают приблизительно со 100 ч. доломита и нагревают до  $1355-1426^\circ$ , при этом образуется частично оплавленный пек, состоящий из монтчеллита  $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$  и  $ZrO_2$ , содержащего различные кол-ва  $CaO$  в зависимости от исходного соотношения между  $SiO_2$  и  $CaO + MgO$ . Если кол-во  $CaO + MgO$  несколько меньше, чем требуется для образования монтчеллита, в  $ZrO_2$  переходит  $\sim 4\%$   $CaO$ ; если  $CaO + MgO$  больше, чем необходимо для  $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ , то  $ZrO_2$  содержит  $\sim 8\%$   $CaO$ . Пек дробят до 200 меш, суспендируют в воде (1:20) и добавляют минер. к-ту для связывания основных окислов силиката +  $10\%$  избытка. После 2-часового перемешивания отделяют  $ZrO_2$  и про-

мывают щел. р-ром с целью удаления адсорбированного силикагеля. Такая  $ZrO_2$  состоит из однородных куб. кристаллов размером  $\sim 20 \mu$  и может применяться для изготовления различных керамич. изделий. Для получения моноклин.  $ZrO_2$  в шихту добавляют небольшое кол-во  $CaF_2$ , при этом соответственно уменьшается конц-ия  $CaO$  в  $ZrO_2$ . Рекомендуется на каждые 20 ч. циркона вводить 1 ч.  $CaF_2$ .  $ZrO_2$ , состоящая из однородных ( $\sim 20 \mu$ ) моноклин. кристаллов, применяется для полирования, для хим. и металлургич. целей. Л. Х.

**72258 П. Извлечение олова из оловосодержащих материалов** (Recovery of tin from tin bearing materials.) [Quebec Metallurgical Industries Ltd.] Австрал. пат. 164199, 4.08.55

Для наиболее полного извлечения Sn из материалов, содержащих  $\leq 20\%$  его, представляющих собой в основном кислородные соединения Sn, Fe, Si, Al, Ca и Mg, в которых весовое отношение между связанными окислами Ca, Mg, Fe и  $SiO_2 > 1$  и между Fe и Sn  $\geq 1,5-1$ , предложен следующий процесс: измельченную смесь Sn-содержащего материала с восстанавливающим агентом (главным образом Si), взятым в кол-ве, теоретически необходимом для восстановления всего  $Fe_2O_3$  до Fe, плавят при  $1300-1500^\circ$ . Из реакционной массы Sn извлекается в виде сплава с равным кол-вом Fe. Состав исходной шихты должен обеспечивать получение шлака, в котором соотношение между основными и кислыми компонентами  $> 1$ . Л. Х.

**72259 П. Производство окиси хрома. Калбак** (Production of chromium oxide. Kalbach John C.) [Mineral Pigments Corp.], Канад. пат. 512959, 17.05.55

Патентуется непрерывный процесс произ-ва  $Cr_2O_3$  восстановлением измельченного соединения 6-валентного Cr (I) при помощи газа-восстановителя (ГВ). В перемещаемую или находящуюся в псевдооживленном состоянии массу из частиц твердых продуктов р-ции I с ГВ вводят I и пропускают ГВ через эту массу, поддерживая ее при повышенной т-ре, необходимой для этой р-ции. После восстановления I в  $Cr_2O_3$  отводят газообразные продукты р-ции, отбирают порцию этой массы и извлекают из нее  $Cr_2O_3$ . Часть отбираемой порции (в 15-20 раз больше веса вводимого) может быть циклически возвращаема обратно или же к основной массе добавляют часть извлеченного  $Cr_2O_3$ . В. Ш.

**72260 П. Трехокись хрома** (Chromium trioxide) [Diamond Alkali Co.], Австрал. пат. 164665, 1.09.55.

Модифицирован способ выделения чистого  $CrO_3$  (I) из массы сырых кристаллов, осаждаемых конц.  $H_2SO_4$  из конц. водн. р-ра бихромата щел. металла (II). К кристаллам, удерживающим часть маточного р-ра, добавляют кристаллич. II и его насыщ. водн. р-р. II вводят в избытке против кол-ва, необходимого для связывания свободной  $H_2SO_4$ , присутствующей в реакционной смеси. Массу нагревают до т-ры плавления. Нагревание сопровождается расслоением плава, затем нижний слой чистого I отделяют от верхнего слоя (остатков). Л. Х.

**72261 П. Приготовление низших хлоридов молибдена и вольфрама. Сендеров, Лабри** (Preparation of lower chlorides of molybdenum and tungsten. Senderoff Seymour, Labrie Roger J.) [United States of America as represented by the Secretary of Commerce], Пат. США 2715058, 9.08.55

Для получения  $MoCl_3$  и  $WCl_3$  из  $MoCl_5$  и  $WCl_6$  нагревают в инертной атмосфере смесь высшего хлорида ( $MoCl_5$ ,  $WCl_6$ ) с предельным алифатич. углеводородом ( $C_{10}-C_{50}$ ), напр. с парафином, октаном или цетаном до т-ры между т-рой плавления и т-рой кипения последних, пока не прекратится выделение HCl и не исчезнет красноватая окраска реакционной смеси. Продукт промывают р-рителем для этого углеводорода и получают мелкий черный порошок: из  $MoCl_5$  получают продукт с атомным отношением  $Mo:Cl = 4$ , из  $WCl_6$  — продукт с

атомным отношением W:Cl между 1:4 и 1:5. Нагревая полученный порошок в инертной атмосфере при  $t \geq 250^\circ$ , получают хлориды с еще меньшим содержанием Cl.

**72262 П.** Способ получения магнитной окиси железа. Трофимов, Робль (Verfahren zur Herstellung von magnetischen Eisenoxiden. Trofimow Alexei, Robl Rudolf) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 936392, 15.12.55

Способ получения магнитной  $\gamma = \text{Fe}_2\text{O}_3$  осаждением  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  из р-ра соли Fe (II) щелочью в присутствии окислителя (нитрата K, Na и  $\text{NH}_4$ ) с последующим окислением  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в черную окись  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и в  $\gamma = \text{Fe}_2\text{O}_3$  отличается тем, что осаждение проводят в присутствии небольшого кол-ва ионов других металлов, напр. Ni, Co, Al, Mn, Cr, а окисление — при повышенном давлении до 8 атм и  $t \geq 100^\circ$  в течение нескольких часов. Пример. К р-ру  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  278 вес. ч. в 1100 ч. воды приливают р-р  $\text{CoCO}_3$  4,5 ч. в 37 ч. HCl-к-ты (уд. в. 1,18) и р-р  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  3,3 ч. в 84 ч. воды, а затем смешивают при комнатной  $t$ -ре с 220 ч. конц.  $\text{NH}_3$ -воды и, наконец, с р-ром  $\text{KNO}_3$  42 ч. в 85 ч. воды. Полученный р-р нагревают при перемешивании 6 час. при  $130^\circ$  и начальном давлении воздуха 3 атм, которое к концу повышается до 7 атм. Затем отделяют  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , промывают ее и сушат при  $105^\circ$ , после чего окисляют в  $\gamma = \text{Fe}_2\text{O}_3$  нагреванием при  $350^\circ$  в токе воздуха в течение 0,5 часа.

**72263 П.** Промышленный способ разложения сульфата железа на окись железа или порошок железа и серную кислоту. Цирингбаль (Verfahren zur industriellen Zerlegung von Eisensulfat in Eisenoxyd oder Eisenschwefelsäure. Zirngibl Hans). Пат. ФРГ 921264, 13.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 1515 (нем.)]

$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  гранулируют вместе с восстановителем с добавлением конц. р-ра  $\text{FeSO}_4$ , напр. расплавленного  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Гранулы нагревают известным способом и восстанавливают.

**72264 П.** Низкотемпературное восстановление хлористого никеля. Бейдлер (Low temperature reduction of nickel chloride. Beidler Edward A.) [Republic Steel Corp.]. Канад. пат. 512102, 19.04.55

Твердый сухой  $\text{NiCl}_2$  восстанавливают до металла в отсутствие влаги при  $245\text{--}345^\circ$ . Восстановление начинается при контактировании с катализатором — металлом. Ni, кол-во которого составляет  $\geq 0.1\%$  от веса  $\text{NiCl}_2$ . Восстановителем служит  $\text{H}_2$  или газ, основную часть которого составляет  $\text{H}_2$ . Предложен процесс, где в качестве катализатора добавляют  $\sim 16\%$  металлич. Ni. Катализатор получают непосредственно восстановлением  $\text{NiCl}_2$  при  $t \geq 345^\circ$ .

См. также: Основания 71378, Соли 71380, 71381, 71383

## УДОБРЕНИЯ

**72265.** Очередные задачи в области минеральных удобрений. Малин К. М. (Sarcinile actuale in domeniul îngrășămintelor minerale. Malin K. M.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1954, 8, № 4, 48—55 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 19783. **Я. М.**

**72266.** Применение аммиачной воды в качестве удобрения. Марсден (The use of ammoniacal liquor as a fertiliser. Marsden Arthur), Gas World, 1954, 139, № 3021, 126—130 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 21662.

**72267.** Селитра, ее применение, производство и стоимость. Собек (Saletra — stosowanie, wytwarzanie i koszty. Sobek Stanislaw), Chemik, 1954, 7, № 12, 334—340 (польск.)

Приведены данные о росте мирового произ-ва связанного N, о произ-ве и ассортименте N-удобрений в Польше, об эффективности разных N-удобрений для различных с.-х. культур. Для условий Польши автор считает наиболее целесообразным удобрением известково-аммиачную селитру.

**72268.** Новый способ получения нитрата аммония. Фелио, Браун (New process for ammonium nitrate. Felio H. G., Brown Charles Owen), Chem. Engng, 1954, 61, № 8, 190—192 (англ.)

Описан азотнотуковый 3-д близ Рейкьявика (Исландия) производительностью 30 т/сутки  $\text{NH}_3$  ( $\text{H}_2$  получается электролизом воды). Приведена схема произ-ва  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .  $\text{NH}_3$  поглощается в абсорбере маточным р-ром; далее в р-р добавляется  $\text{HNO}_3$ ; теплота р-ции используется для выпаривания всей воды, введенной с 60%-ной  $\text{HNO}_3$ , в 2 ступенях (в вакуум-концентраторе и вакуум-кристаллизаторе). Из вакуум-концентратора р-р поступает в «донейтраллизатор», а затем ненасыщ. р-р с  $t$ -рой  $52^\circ$  подается в вакуум-кристаллизатор, где охлаждается до  $36^\circ$ , причем  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  кристаллизуется в форме, относительно стабильной при сушке. Кристаллы с р-ром выгружаются в центрифугу, мелкие кристаллы возвращаются в процесс для дальнейшего роста, а маточный р-р направляется в  $\text{NH}_3$ -абсорбер. Кристаллы из центрифуги поступают во вращающуюся сушилку, а затем покрываются диатомитом. Продукт содержит 33% N.

**72269.** Получение метафосфата аммония из аммиака и паров патиоксис фосфора на полужавской установке и вегетационные опыты с этим удобрением. Стинсон, Стриплин, Браун, Сиц (Pilot plant production and greenhouse tests of fertilizer from ammonia and phosphorus pentoxide vapors. Stinson J. M., Striplin M. M., Jr., Brown N. A., Seatz L. F.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 3, 248—254 (англ.)

На полужавской установке осуществлен непрерывный процесс получения высококонцентрированного N-р-удобрения р-цией  $\text{NH}_3$  с парами  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Р (3—5 кг/час) с  $t$ -рой  $370\text{--}405^\circ$  сжигался в камере из нержавеющей стали. Диаметр камеры 0,3 м, длина 1,8 м. Воздух, осушенный силикагелем до содержания 0,03—0,04%  $\text{H}_2\text{O}$ , подавался в камеру с избытком 200—400% для охлаждения полученных паров  $\text{P}_2\text{O}_5$ , которые с  $t$ -рой  $380\text{--}630^\circ$  поступали далее в реактор из мягкой стали, длиной 1,8 м.  $\text{NH}_3$ -газ подавали по кольцеобразному распределителю и проводили р-цию его с  $\text{P}_2\text{O}_5$  при  $400\text{--}540^\circ$ . Изменения  $t$ -ры р-ции и кол-ва воздуха в указанных пределах не влияли на свойства промежуточных продуктов (ПП). Избыток  $\text{NH}_3$ , необходимый для проведения р-ции, уменьшался с повышением  $t$  р-ции и с уменьшением кол-ва воздуха. При  $540^\circ$  и 300—400%-ном избытке воздуха для получения удобрения с молярным соотношением N:  $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,1:1$  применяли 7%-ный избыток  $\text{NH}_3$ . Реактор охлаждали водой для снижения  $t$ -ры газов и взвешенных в них частиц твердого ПП перед входом в электрофильтр до  $93\text{--}205^\circ$ . Потери P с газом, выходящим из электрофильтра, составляли  $< 1\%$ . Уловленный ПП нагревали до  $65\text{--}80^\circ$  и обрабатывали водяным паром во вращающемся барабане диам. 0,3 м, длиной 2,4 м; при соприкосновении с паром  $t$ -ра ПП повышалась до  $120\text{--}135^\circ$ , и за 2 мин. прохождения через барабан ПП агломерировался до размера 150 мм. При  $t$ -ре  $> 150^\circ$  материал прилипал к стенкам даже при охлаждении их снаружи водой. Потери N при гидролизе составляли 2—6%. Продукт с хорошими физ. свойствами получали при подаче водяного пара в кол-ве 100—150%, потребного для суммарной р-ции:  $\text{P}_4\text{O}_{10} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NH}_4\text{PO}_3$ . Продукт охлаждали и измельчали до размеров гранул от 3,3 до 0,42 мм, он имел насыпной вес 640—720 г/л и содержал (в %): N  $\sim 17$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 \sim 73$  80—86% составлял  $\text{NH}_4\text{PO}_3$ , остальное — сложные N-р-

соединения; 20—30% N и P были в форме, медленно растворимой в воде; 96—99% P в цитратнорастворимой форме. Влажность по выходе из барабана < 1%. Продукт относительно негигроскопичен. Вегетационные опыты показали, что в качестве P-удобрения продукт равноценен или лучше двойного суперфосфата или  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ; он нитрифицируется быстрее  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . При добавлении K-солей при гидролизе или в сухом виде к продукту получены удобрения, содержащие до 30% K (N—P—K 10—40—30).

**72270. Влияние некоторых условий на процесс быстрого вызревания простого суперфосфата. Кернс** (Effect of several process conditions in quick-curing of normal superphosphate. Kearns John L. Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953—1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, 29, № 3, 442—443 (англ.)

Суперфосфат (С) получали и подвергали быстрому вызреванию по способу ранее описанному (РЖХим, 1956, 55061). Т-ру воздуха, поступающего в сушилку, изменяли от 260 до 532°, при этом размер частиц С уменьшался, непроницаемая поверхностная пленка исчезала при  $t \sim 400^\circ$  и становилась пористой, максим. разложение достигалось при 343° и 3%-ной влажности продукта. При исследовании влияния размера частиц исходного фосфорита (Ф) получены следующие результаты: при сушке С в день его получения и 6%-ной влажности продукта максим. разложение (97%) получено при размере частиц Ф 30—40 м; сильно измельченные Ф (4% остатка на сите 0,045 мм, 30—40 м, 20—30 м) не давали текучей пыли. После 3-суточного хранения при 6%-ной влажности разложение в продуктах составляло 99% при тонком измельчении и 92% при грубом, а при 14%-ной влажности — 99% при любом измельчении. Испытано влияние 13 поверхностноактивных в-в (ПВ) на разложение Ф и содержание усвояемой  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Олроз Амис С улучшал разложение Ф на 1—2% по сравнению с контрольным опытом. Все ПВ улучшали физ. свойства С до сушки.

**72271. Склеиваемость и рассеиваемость нитрофосфатов с высоким содержанием глинозема, полученных из фторидской фосфатной руды зоны выщелачивания. Рапп, Хардести** (Storage and drilling characteristics of high-alumina nitric phosphate prepared from Florida leached-zone ore. Rapp Herbert P., Hardesty John O., J. Agric. and Food Chem., 1955, 3, № 12, 1026—1028 (англ.))

Из фторидских фосфоритов зоны выщелачивания, идущих обычно при добыче желваковых фосфоритов в отвал из-за большого содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , были приготовлены путем азотнокислотной экстракции 2 опытные партии удобрений типа N-P-K 11-22-11, содержащих соответственно (в %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9,6 и 9,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,3 и 1,2. При хранении этих удобрений в 6-слойных бумажных (с 2 слоями битума) мешках до 11 месяцев физ. свойства и рассеиваемость их оказались лучшими, чем у нитрофосфатов, приготовленных из высокосортных желваковых руд.

**72272. Смешанное азотно-фосфорное удобрение. Гадге, Гупта** (A mixed nitrogen-phosphorus fertilizer. Gadge G. T., Gupta J., J. Scient. and Industr. Res., 1956, A15, № 2, 82—84 (англ.))

Природный фосфат (ПФ), содержащий 30,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , разлагали 27%-ной HCl (к-та) при 40—45°. К полученной пыли добавляли измельченный  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  для превращения гигроскопичного  $\text{CaCl}_2$  в гипс и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Опыты при различном молярном соотношении HCl :  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$  показали, что разложение ПФ увеличивается при увеличении этого соотношения до 3; при большем соотношении разложение также несколько увеличивается, но несоразмерно кол-ву добавленной к-ты. После вызревания в течение 3 недель продукт представлял собой рассыпчатый порошок; он был устойчивым при изменении погоды и

содержал (в %):  $\text{P}_2\text{O}_5$  общей 15, водорастворимой 9,3, усвояемой 13,4, N 7,4. Вегетационные опыты показали, что продукт несколько уступает эквивалентной смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и суперфосфата, но это компенсируется его нейтр. характером и меньшей стоимостью произ-ва.

Е. Б.

**72273. Гранулированные удобрения «Shur-gain».** — (Shur-gain granulated plant foods.—), Farm Chemicals, 1956, 119, № 3, 54—56 (англ.)

Описано оборудование фирмы Стютервант, установленное на заде в Сент-Джоне (Нью-Брансвик, Канада) производительностью 13—17,5 т/час. Твердые компоненты и жидкий  $\text{NH}_3$  с добавлением воды смешивают в аммонизаторе TVA или в горизонтальном смесителе типа «логушер». Затем материал проходит в течение 20 мин. гранулятор-сушилку (противоточную) длиной 12 м, диам. 2,1 м, холодильник длиной 12 м, диам. 1,8 м, сита и поступает на склад для вызревания в течение 1—7 суток. Обслуживают установку 6 человек.

Е. Б.

**72274. Гранулирование удобрений на заводе компании Спенсер. Шарп** (Granulation at the Spencer Ark-Mo Plant. Sharp J., Agric. Chemicals, 1956, 11, № 2, 30—31, 111, 113, 114 (англ.))

Описано оборудование и процессы произ-ва удобрений N-P-K 14-14-14 и 3-9-27 с применением соответственно большого и малого кол-в N-р-ров. Исходные материалы подаются в аммонизатор типа TVA диам. 2,1 м, длиной 2,4 м, разделенный на 2 ч. подпорным кольцом; в передней части происходит аммонизация, в задней — затвердевание и окатывание гранул. Последние поступают в сушилку диам. 2,4 м, длиной 12 м и далее в холодильник диам. 2,1 м, длиной 9 м. Пыль из сушилки и холодильника улавливается в циклонах. При произ-ве 8 т/час удобрения N-P-K 14-14-14 применяют  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; при этом в аммонизатор возвращают ретурный продукт 27 т/час. Из холодильника продукт выходит с т-рой 49°; кол-во ретура можно уменьшить при увеличении размеров холодильника. Для улучшения механич. свойств удобрения 14-14-14 к нему добавляют 2% диатомита. При произ-ве 10 т/час удобрения 3-9-27 в аммонизатор возвращают только мелкую фракцию (4,5 т); в этом случае для гранулирования необходимо добавлять воду (~5%) и 37 кг пара на 1 т продукта; к-ту не применяют, целесообразно возвращать горячую мелочь (вместо холодной). З-д производит 30 сортов смешанных удобрений.

Г. Р.

**72275. Плавленный силикофосфат магния. Зависимость между растворимостью в лимонной кислоте и содержанием стекловидной формы. Основность, растворимость и пригодность для известкования. Хуан Да-хэ** (Serpentine-fused phosphate. Citric solubility and glass content correlation. Serpentine-fused phosphate. Equivalent basicity, solubility, and liming value. Huang Tah-Ho, J. Agric. and Food Chem., 1953, 1, № 1, 62—67; 1954, 2, № 8, 417—421 (англ.))

Исследования P-удобрений, полученных плавлением смесей природных фосфатов с серпентином (в соотношениях от 10 : 3 до 10 : 8), показали, что с увеличением содержания серпентина в смеси увеличивается содержание стекловидной формы и усвояемой  $\text{P}_2\text{O}_5$  в удобрении. Предложены ур-ния, выражающие зависимость между этими величинами. Библ. 22 назв.

Исследования различных плавленных силикофосфатов (ПС) Mg показали, что их основность и растворимость в р-рах цитрата  $\text{NH}_4$  и лимонной к-ты зависят от тонны помола и содержания стекловидной формы. Лабор. опыты на различных почвах показали, что ПС вполне пригодны для известкования почвы. Библ. 22 назв.

Е. Б.

**72276. Алулит. VI. Получение азотнокалеиевого смешанного удобрения и глиноземистого цемента. На-**



ган, Харада (明礬石に関する研究. 第6報. カリ. アンモニア肥料とアルミナセメントの製出・永井彰一郎, 原田利良), 工業化学雑誌, Kōgō kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 8, 573—576 (япон.)

Алунит и ярозит, содержащие 7—11%  $K_2O$ , смешивали с  $CaO$ ,  $CaCO_3$  или  $Ca(OH)_2$ , нагревали 1 час при 900° и обрабатывали водой для растворения  $K_2SO_4$ . В пульпу пропускали  $NH_3$  и  $CO_2$  или добавляли  $(NH_4)_2CO_3$ . Фильтрат выпаривали и получали N-K-удобрение, содержащее 18,5—22,6%  $NH_3$  и 8,6—9,7%  $K_2O$ . Осадок (иногда с бокситом и диаспором), обжигали 2 часа при 1300—1400° и получали хороший глиноземистый цемент. Часть V см. Kōgō kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1949, 52, 275—276 Chem. Abstrs., 1954, 48, № 19, 11702 K. Inoue.

72277. Получение калийного удобрения, растворимого в лимонной кислоте. Обработка известью под давлением. Судзуки, Сато (石灰添加カセイカリ溶液加圧処理によるク溶性カリ肥料の研究. 鈴木算, 佐藤宏一), 工業化学雑誌, Kōgō kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 10, 709—711 (япон.)

Калиевый полевой шпат, содержащий 9,5%  $K_2O$ , смешивали с  $CaO$  и нагревали 3 часа в автоклаве при ~180°. Полученный продукт отфильтровывали, промывали, сушили и применяли в качестве удобрения, содержащего >90%  $K_2O$  в лимонорастворимой форме. Общий выход удобрения составлял 95% и выше.

Chem. Abstrs., 1954, 48, № 15, 9001i; 1955, 49, № 13, 9211. K. Inoue.

72278. Получение из прокаленного ярозита сложного полного удобрения и свойства последнего. Судзуки, Такэи (鉄ミョウバン石を用いる完全化成肥料の製造と試製化成肥料の性状. 鈴木算, 鈴木實), 工業化学雑誌, Kōgō kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 4, 259—262 (япон.)

Смесь ярозитной руды ( $K_2O$  6,7%) и природного фосфата ( $P_2O_5$  31,7%) обрабатывали 60—80%-ной  $H_2SO_4$  при 60—95° в течение 0,5—1,5 часа, а затем газообразным  $NH_3$  при ~100°. Определены хим. состав удобрения, его гигроскопичность и изменения содержания растворимой  $P_2O_5$  при хранении. Продукт содержал (в %):  $P_2O_5$  9,03,  $K_2O$  1,97, N 7,88,  $CaO$  12,  $Fe_2O_3$  15,48 и  $SiO_2$  2,31; свойства его как удобрения хорошие. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 47562.

Chem. Abstrs., 1955, 49, № 20, 14252. K. Inoue.

72279 П. Способ и аппаратура для гранулирования химических продуктов, в частности удобрений. Шауб (Verfahren und Vorrichtung zur Granulierung chemischer Stoffe, insbesondere von Düngemitteln. Schaub Franz) [Ruhrchemie A. G.]. Пат. ФРГ 934771, 3.11.55

Для устранения налипания гранулируемых материалов, в частности плава известково-аммиачной селитры (См. РЖХим, 1956, 58673), на стенках грануляционной башни делают щели, через которые вентилятором засасывают или нагнетают воздух. Предложено несколько видов конструкций башни, расширяющейся вверх: башни, состоящей из отдельных телескопич. царг, между которыми засасывается воздух, затем башни, середина которой окружена кольцевой камерой, куда подается воздух под достаточным давлением, а также башни, нижний конец которой представляет собой воронку, куда собирается гранулированный продукт, и башни, стенки которой, в частности их верхняя часть, соединены с вибрационным устройством. Приводятся 5 схем. Г. Р.

72280 П. Удобрение и способ его получения. Бибб, Леонард (Fertilizer and method of making same. Bibb Carlisle H., Leonard Reid H.) [Newport Industries, Inc.]. Пат. США 2714553, 2.08.55

Дерево гидролизуют в водн. р-ре к-ты под давлением. Полученную влажную массу, содержащую лигнин и сахар в кол-ве, равном минимально  $\frac{1}{4}$  веса исходного дерева, промывают водой и растворяют в ней х молей мочевины, которая взаимодействует с оставшимися в массе в-вами, растворимыми в органич. р-рителях, а затем с формальдегидом, добавленным в кол-ве от 0,5 х до 1 х моля. Полученное удобрение содержит продукт конденсации мочевины с формальдегидом, диспергированный в гидролизной массе и частично находящийся в соединении с нею. Г. Р.

72281 П. Способ производства дикальцийфосфата (Verfahren zur technischen Herstellung von Dicalciumphosphat) [Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica]. Швеиц. пат. 294569, 1.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 4, 913 (нем.)]

Дополнение к швейц. пат. 290306 (РЖХим, 1955, 19198). Природный фосфат, кости и т. п. разлагают серной к-той, полученную массу экстрагируют водой или разб. р-ром  $Ca(H_2PO_4)_2$ , отделяют твердый остаток и действуют на него серной к-той. Полученный р-р применяют для экстракции первого продукта разложения серной к-той, затем в вытяжку добавляют аммиак, отделяют выпавший осадок  $CaHPO_4$  и сушат его. Гранулированный продукт, содержащий свыше 43% растворимой  $P_2O_5$ , особенно пригоден как удобрение под рис и на кислых почвах. Е. Б.

72282 П. Удобрение, получаемое спеканием природных фосфатов. Беренс, Шель (Sinterphosphatdüngemittel. Behrens Walter-Ulrich, Scheel Kurt) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 933273, 22.09.55

С целью повышения эффективности удобрения продукты, получаемые путем спекания фосфатного сырья, особенно в присутствии щел. соединений и в некоторых случаях кремнекислоты и т. п., предлагается разламывать до величины частиц 0,15—0,60, предпочтительно 0,25—0,50 мм. Е. Ш.

72283 П. Вертикальная камера непрерывного действия для выצרвания суперфосфата. Ле-Барон (Vertical den for continuous superphosphate solidification. Le Baron Ira M.) [International Minerals and Chemical Corp.]. Пат. США 2709640, 31.05.55

Камера (высотой 4,8 м) имеет пару противоположных неподвижных стенок, между которыми движется синхронно вниз пара других стенок, представляющих собой бесконечные ленты, несколько наклоненные так, что периметр камеры сверху, у загрузки, меньше периметра внизу, у выгрузки. Для предупреждения падения всей массы суперфосфата к поверхности лент прикрепляют параллельно друг другу с промежутками деревянные или резиновые планки, длина которых равна ширине лент. Небольшая часть суперфосфата падает на ленточный транспортер. Камера работает без ножей. Е. Б.

72284 П. Гипсовое удобрение, содержащее микроэлементы. Касерер (Spurenelemente enthaltendes Gipsdüngemittel. Kaserer Hermann), Австр. пат. 181860, 10.05.55 [Chem. Abstrs., 1955, 49, № 13, 9212, (англ.)]

Минеральное удобрение на основе гипса содержит следы Mn, Ti, V и Cr в форме водорастворимых соединений, преимущественно в виде сульфатов в кол-вах (в вес. ч.): Mn 0,01—2, Ti 0,001—0,10, V 0,001—0,15 и Cr 0,0005—0,1 на 100 вес. ч. безводного  $CaSO_4$  (I). Удобрение может также содержать (в вес. ч.): V 0,2—4,0 и (или) Zn 0,7—7,0 на 100 вес. ч. I. В. Б.

## ПЕСТИЦИДЫ

72285. К испытанию и оценке масляных средств борьбы с *Hylotripes bajulus* L. Беккер (Beiträge zur Prüfung und Beurteilung öliger Hausbockbekämpfungsmittel)

mittel. Becker Günther), Holz Roh- und Werkstoff, 1954, 12, № 5, 173—182 (нем.)

Описаны способы борьбы с древесным пилильщиком *H. bajulus*. Приведены результаты исследований и сравнительные характеристики различных активных препаратов и их профилактич. действия для защиты древесины от первичного и повторных заражений *H. bajulus*. Г. Б. 72286. Дильдрин в гранулированном виде как средство борьбы с личинками комаров. I. Результаты опытов, проведенных в искусственных земляных прудах. Уэбб (Dieldrin in granulated form as a mosquito larvicide. I. Results of trials carried out in artificial earth pools. Webbe G.), Ann. Trop. Med. and Parasitol., 1955, 49, № 4, 353—355 (англ.)

Описан метод испытания ларвицидов, который сочетает в себе лабор. точность с учетом ряда факторов, действующих в полевых условиях. Показано, что дильдрин в гранулированном виде эффективен против личинок четвертого возраста *Anopheles gambiae*. Миним. доза гранул, содержащих 1% дильдрина, при применении ручным способом составляют 350 г/га. Л. В. 72287. Химия фосфора за 20 лет. Шрадер (Rückschau auf zwei Jahrzehnte Phosphorchemie. Schrader Gerhard), Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtschaft., 1956, № 85, 3—10 (нем.)

Обзор фосфорорганич. соединений, полученных Шрадером за 20 лет. И. М. 72288. Фитотоксичность инсектицидов и их действие в борьбе с черем, повреждающим семена. Старкс, Лилли (Insecticide seed treatment of soybeans in relation to phytotoxicity and seed-corn maggot control. Starks K. J., Lilly J. H.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 5, 538—543 (англ.)

При обработке семян пяти сортов сои высокие дозы ГХЦГ практически не фитотоксичны. Эмульсии диазинона (I), перекристаллизованного алдрина, гентахлора (II), дильдрина и линдана (III), также не повреждали семян, но суспензии их смачивающихся порошков (1,6 г/га семян) частично оказали вредное действие. Все испытанные инсектициды совместимы с каптаном. I, II и III до 0,26; 0,53 и 0,8 г/га семян эффективны против личинок *Hylemya ciliatura* (Rond.). Е. Г. 72289. Исследования морского точильщика: оценка ядохимикатов. Трасселл, Фалтон, Камерон, Грир (Marine borer studies: evaluation of toxicants. Trussell P. C., Fulton C. O., Cameron C. J., Greer B. A.), Canad. J. Zool., 1955, 33, № 4, 327—338 (англ.)

Изучалась токсичность 115 различных соединений для взрослых *Bankia setacea*, внедрившихся в древесину. Токсичными оказались 18 в-в, причем только арсенит Na (I) полностью убивал червей в конц-ии от 12,5 до 200 мг/кг (в пересчете на трехокись As) за 18 час. экспозиции. Некоторые органич. соединения, напр. динитро-о-циклогексилфенол, октадецилтриметиламмонийсалицилат и др., убивали *B. setacea* частично или же убивали полностью, но только в очень узких пределах конц-ий. Измерена сравнительная токсичность х. ч. I и различных продажных препаратов. Определена миним. конц-ия I, необходимая для того, чтобы полностью убить взрослых *B. setacea* за время экспозиции от 10 мин. до 24 час. Были сделаны некоторые наблюдения по токсичности I для *Limnoria lignorum* и *Limnoria tripunctata*. О. П. 72290. Борьба с бататовым долгоносиком и некоторыми другими насекомыми, повреждающими батат в поле. Флойд (Control of the sweetpotato weevil and several insects attacking roots of sweet potatoes in the field. Floyd E. H.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 6, 644—648 (англ.)

Представлены результаты 11 полевых опытов, проведенных с 1941 по 1954 гг. по борьбе с бататовым долго-

носиком, проволочниками, медведками, личинками земляной блохи и другими насекомыми, повреждающими корневую систему батата. В первоначальных опытах испытаны дусты арсената Са (I) и криолита и суспензия арсената Pb. Отмечено преимущество I при еженедельном внесении в почву. В последующих опытах в качестве почвенных протравителей испытаны хлордан (II) (1—5,5 кг/га), алдрин III (1—8 кг/га) и гентахлор (IV), которые вносились в почву во время сева с опилками, удобрениями или в гранулированном виде. II и III более эффективны, чем I, особенно на 2-й год после внесения. IV особенно эффективен против проволочников. II и III не причиняют вреда надземной части растений, I вызывает незначительные ожоги. I, II, III не снижают урожай. Максим. содержание препаратов в овощах, выращенных в почве, обработанной II и III (0,057 г/л), было в корнях для II при внесении 5,5 кг/га, для III — 2,0 кг/га. Е. А. 72291. Активность некоторых системных инсектицидов против тлей при обработке семян. Дейвид, Гардинер (The aphicidal action of some systemic insecticides applied to seeds. David W. A. L., Gardiner B. O. C.), Ann. Appl. Biol., 1955, 43, № 4, 594—614 (англ.)

В борьбе с тлями и некоторыми другими насекомыми испытаны шрадан (I), димефокс, параоксон, диметон (II). Семена капусты, сахарной свеклы, карликовой фасоли, конских бобов и клубни картофеля замачивались в р-рах препаратов (конц-ии 0,2—1%). Растения, полученные из таких семян и клубней, становились токсичными для тлей, причем больший эффект был получен для крупносемянных культур (конские бобы). Лучшая токсичность отмечена для I и II при замочке в 0,2%-ном р-ре 24 часа (в 1%-ном — 4 часа). Для земляной блохи, горохового и бобового долгоносиков токсичными становились растения в ранний период роста, что предотвращало повреждение этих культур в наиболее опасный период роста. В статье подробно описана методика определения токсичности препаратов в зависимости от срока замочки, конц-ии р-ров, состава и влажности почвы. С помощью  $R_{22}$  изучено продвижение II по растению из семян и почвы. Приведена шкала учета смертности тлей на обработанном растении. Е. А. 72292. Изучение остатков токсафена, паратина и малатина на некоторых растениях Флориды. Уэйтс, Ван-Мидделем (Residue studies of toxaphene, parathion and malathion on some Florida vegetables. Waites Robert E., Van Middelchem C. H.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 5, 590—593 (англ.)

Содержание остатков пестицидов зависит от кол-ва осадков, т-ры, растения и мало зависит от формы применения инсектицида. На капусте малатион разрушается на 40% за 48 час. и 80% за 7 дней; паратин (I) на 25% за 3 дня и 97% через 7 дней; на листьях репы I 85% через 3 дня и 90% через 7 дней. К. Ш.-III. 72293. К вопросу о количественном биологическом методе определения гамма-гексахлорциклогексана. Тилекке (Ein Beitrag zur biologischen quantitativen Bestimmung des Gamma-Hexachlorcyclohexans. Tiecke H.), Nachrichtenbl., dtsh., Pflanzenschutzdienst, 1955, 9, № 6, 110—112 (нем.)

Описан метод колич. определения  $\gamma$ -ГХЦГ по его действию на хлебного жука в чашках Петри с пшеничной мукой. Г. В. 72294. Колориметрическое определение этилового эфира 4,4'-дихлорбензиловой кислоты (хлорбензилат) в остатках после опрыскивания. Гаррис (Colorimetric determination of ethyl 4,4'-dichlorobenzilate (chlorobenzilate) as a spray residue. Harris H. J.), J. Agric. and Food Chem., 1955, 3, № 11, 939—941 (англ.)

Анализируемый образец обрабатывают  $C_6H_6$ , аликвот экстракта помещают в трубку для нитрования (22 X

× 175 мм), упаривают до 10 мл, прибавляют 2 мл стеариновой к-ты (для предотвращения потери этил-4,4'-дихлорбензилата (I) при упаривании и нитровании), упаривают до 5 мл, отдувают  $C_6H_6$  воздухом при 50°, прибавляют  $CH_3OH$  и упаривают с отдувкой. В трубку (на ледяной бане) прибавляют 5 мл  $HNO_3$ , нагревают 30—35 мин. при 85° и 1 час при 100°, охлаждают, переносят в делительную воронку (ДВ) при помощи 25 мл  $H_2O$  и 75 мл свежеперегнанного эфира. Водн. слой отделяют, эфирный экстрагируют 2 × 10 мл 5%-ной КОН, промывают 15 мл насыщ. р-ра NaCl, переносят в колбу при помощи 3 порций по 35 мл эфира, упаривают с отдувкой, охлаждают, прибавляют 25 мл сухого  $C_6H_6$ , переносят пипеткой алиquot 5 мл в конич. колбу, прибавляют 10 мл 10%-ного р-ра  $CH_3ONa$  (для увеличения интенсивности окраски и стабильности р-ра), смешивают, оставляют на 15 мин. и измеряют поглощение при  $\lambda$  538 мμ на спектрофотометре Бекмана с щелью, открытой от 0,04 до 0,05. Определение I в присутствии ДДТ: алиquot  $C_6H_6$  экстракта помещают в конич. колбу (если присутствует много воска, объем должен быть как можно меньше, так как при омылении образуется стойкая эмульсия), упаривают до 10 мл и остаток р-рителя отдувают воздухом при комнатной т-ре, прибавляют 50 мл 2%-ного р-ра КОН в  $CH_3OH$ , кипятят 0,5 часа, охлаждают, переносят в ДВ при помощи 50 мл воды, прибавляют 100 мл петр. эфира (II), встряхивают 1 мин., переносят нижний слой в другую ДВ, прибавляют 50 мл II, встряхивают 0,5 мин., переносят нижний водно-спиртовой слой в конич. колбу. В 1-ю ДВ прибавляют 10 мл воды, переносят водн. вытяжку во 2-ю ДВ и затем в колбу. Экстрагируют еще 2 раза по 10 мл воды. Вытяжки упаривают до 60 мл, охлаждают, переносят в ДВ при помощи 25 мл воды, добавляют 7 мл 3 н. HCl, чтобы уменьшить растворимость 4,4'-дихлорбензильной к-ты, экстрагируют эфиром, пропускают эфирные вытяжки через воронку, содержащую стеклянную вату и  $Na_2SO_4$ , упаривают до 5 мл, переносят в трубку для нитрования при помощи 25—30 мл ацетона (III), упаривают III до 10 мл на водяной бане, прибавляют 2 мл р-ра стеариновой к-ты в III, упаривают до 5 мл на бане, остаток отдувают воздухом при комнатной т-ре. Анализируют по методу Шехтера и Галлера. Нитропроизводное 4,4'-дихлорбензильной к-ты дает такой же окрашенный комплекс с  $CH_3ONa$ , как эфир, с максимумом поглощения при 538 мμ. Анализ проведен на яблоках, грушах, персиках и землянике. Яблоки обрабатывались 25%-ной суспензией I из расчета 1,21 г/л в кол-ве 75 л на дерево. Остаток I через 8 дней после обработки 5,8 мг/кг через 51 день 1,8 мг/кг. К. Ш.-Ш.

**72295. Определение остатков O,O-диэтил O-(2-изопропил-6-метил-4-пиримидил) тиофосфата в молоке. Блинн, Гантер** (Determination of residues of O,O-diethyl O-(2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidyl) phosphorothioate in milk. Blinn R. C., Gunther F. A.), J. Agric. and Food Chem., 1955, 3, № 12, 1013—1016 (англ.)

Разработан метод определения диазинона (I) в молоке коров. Образец молока высушивают в вакууме на холоду, экстрагируют петр. эфиром, упаривают до объема 100 мл, экстрагируют 4 × 35 мл  $CH_3CN$ , промывают вытяжки петр. эфиром (т. кип. 30—60°) и 0,025%-ной водн.  $CH_3COOH$  (II) 2 раза, промывают петр. вытяжку 25 мл II, упаривают почти досуха на колонке Снайдера, прибавляют 25 мл  $CH_3OH$  и 1 г КОН и снова упаривают, прибавляют 10 мл воды и 6 мл 3 н. HCl, экстрагируют 2 × 100 мл спирта, отделяют водн. слой, экстрагируют 2 × 25 мл  $CHCl_3$  (III), отбрасывают органич. слой, прибавляют к водн. слою 6 мл 5%-ного КОН, экстрагируют 2 × 50 мл III и органич. слой отбрасывают. Прибавляют 1,5 мл 25%  $CH_3COOH$  (до pH 3,5), экстрагируют 3 × 100 мл и 1 × 25 мл III, пропускают орга-

нич. слой через стеклянную вату и  $Na_2SO_4$ , упаривают почти досуха на колонке, количественно переносят остаток в 10-мл мерную колбу, упаривают досуха, прибавляют 5 мл спирта, упаривают до 2 мл, охлаждают, доводят до метки спиртом и измеряют поглощение при 272 мμ. I гидролизуетс до 2-изопропил-6-метилпиримидинол-4, т. пл. 174,5—175,5°. Анализом можно обнаружить от 63 до 70% внесенного в молоко I. К. Ш.-Ш.

**72296. Устройство и применение сосудов для аэрозолей. Маттьус** (Capabilities and limitations of aerosol containers. Matthews W. K.), Chem. Prod., 1956, 19, № 1, 9—12 (англ.)

Описаны появившиеся в последние годы в Америке «аэрозоли», представляющие собой р-ры экстракта пиретрума и других пестицидов в фреонах и других р-рителях. Выбор р-рителей определялся их растворяющей способностью и давлением паров при комнатной т-ре. Описаны также отдельные типы смесей, применяемые для них сосуды и методы наполнения. Приведены таблицы различных применяемых р-рителей. И. Л.

**72297. К вопросу об опасности для здоровья людей инсектицидов ДДТ и γ-ГХЦГ (в качестве примера чужеродных веществ в продовольствии). Бер** (Zur Frage der Gesundheitsgefährdung des Menschen durch die Insektizide Dichlor-diphenyl-trichlormethyl-methan und γ-Hexachlor-cyclohexan, als Beispiel für Fremdstoffe in den Lebensmitteln. Bär Friedrich), Arzneimittel-Forsch., 1956, 6, № 5, 242—251 (нем.; рез. англ.)  
Сообщение об эксперим. результатах, имеющих отношение к присутствию остаточных кол-в ДДТ и ГХЦГ в пище, и о действии тексич. кол-в этих в-в на организм человека. К. Б.

**72298. Четвертичные аммониевые соединения в качестве моллюскоцидов. Вальехо-Фрейр, Рибейру, Рибейру** (Quaternary ammonium compounds as molluscicides. Vallejo-Freire A., Ribeiro O. Fonseca, Ribeiro I. Fonseca), Science, 1954, 119, № 3093, 470—472 (англ.)

Против улиток *Australorbis* испытывались водн. р-ры цетилпиридинийхлорида, цетилдиметил-, цетилтриметил-, цетилдиметилэтил- и цетилтриметилэтиламмонийбромидов, цетилдиметилбензилламмонийхлорида, алкилдиметилбензил-, алкилдиметилбензилдиметил-, алкилэтилбензилдиметил- и алкилдиметил-3,4-дихлорбензилламмонийхлоридов, алкилдиметилэтиламмонийбромидов, диметилбензилламмонийхлорида, октадецил (I) и октадецинил (II) диметиламмонийбромидов, диизобутилфеноксидиизобутилкрезоксиэтоксидилдиметилбензилламмонийхлоридов, лаурилдиметилбензилламмонийхлорида, линолдиметилэтиламмонийбромидов, олеилдиметилэтиламмонийбромидов и стеарилдиметилэтиламмонийбромидов в конц-ях 30, 20, 10, 5, 2,5 и 1 мг/л. Улитки находились в контакте с водн. р-рами от 6 до 24 час. Все соединения оказались весьма сильными моллюскоцидами, смесь 85 ч. I и 15 ч. II по активности не уступает пентахлорфеноляту Na. Результаты опыта указывают на возможность применения четвертичных аммониевых соединений в борьбе с шистозомой. Я. К.

**72299. Влияние пространственного расположения функциональных групп некоторых фенолов на их фунгистатическую активность. Шерк** (Steric hindrance relationship of some phenols to fungistatic potency. Shirk Harold G.), Arch. Biochem. and Biophys., 1954, 51, № 1, 258—265 (англ.)

Испытывалось влияние различных алкилированных фенолов (I) на рост *Aspergillus niger*. о-или п-заместители в I усиливают активность, тогда как ди-о-алкилпроизводные I менее активны. По мнению автора, фунгистатич. свойства I связаны с наличием водородных связей, которые лимитируют число алкилированных и хлорпроизводных I. Е. Б.



**72300. Состояние науки о сорняках. Радемахер** (Entwicklungsstand in der Unkrautkunde. Rademacher B.), Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtschaft. 1956, № 85, 171—186 (нем.)  
Обзор. Библ. 43 назв.

**72301. Возможность применения химических средств борьбы с сорняками в лесном хозяйстве. Рёриг** (Anwendungsmöglichkeiten chemischer Unkrautbekämpfungsmittel in der Forstwirtschaft. Röhrig E.), Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtschaft, 1956, № 85, 201—204 (нем.)

Для полного уничтожения растительности применяют трихлоруксусную к-ту, N-л-хлорфенил-N', N'-диметилмочевину, хлорат Na, далапон, в некоторых случаях эфиры 2,4-Д и 2,4,5-Т. Селективные гербициды: изопропиловый эфир 3-хлорфенилкарбаминового к-ты и нефтяные масла.

**72302. О тормозителе прорастания из семян желтой акации. Колобова Е. В., Кудряшова Н. А.,** Физиол. растений, 1956, 3, № 2, 115—120

Изучались природа ингибиторов, содержащихся в семенах желтой акации, и их действие на прорастание семян маша (СМ). Наибольшее торможение прорастания СМ вызывает вытяжка из незрелых семян желтой акации (ВСЖА) (угнетение против контроля 56%), наименьшее торможение наблюдалось от вытяжки из зрелых семян. 50 г муки незрелых семян настаивают с 300 мл воды 18 час. при т-ре 1—3°; фильтруют, промывают два раза водой по 50 мл, кипятят 5 мин.; фильтруют, доводят объем до 300 мл. Вытяжка имеет рН ~ 5,0. Вытяжку разделяют на 2 фракции (Ф): основной (ФО) и к-т (ФК). ФО не оказывает тормозящего действия на прорастания СМ. Из ФК выделены в виде бариевых солей дикарбоновые к-ты; основное тормозящее действие производит вытяжка, содержащая Ф моноаминокарбоновых к-т. Из Ф при помощи бумажной хроматографии идентифицированы: аланин, триптофан (I), валин, лейцин, аспарагин. При контрольных опытах наиболее сильное тормозящее действие оказывал I (52% при конц-ии 0,01 моля, 36% при конц-ии 0,001 моля). ВСЖА и I не оказывают влияния на активность протеолитич. ферментов.

**72303. Действие гербицидов на злаки в зависимости от времени применения и состояния питания. Ханф** (Die Wirkung wuchsstoffhaltiger Unkrautbekämpfungsmittel auf das Getreide unter besonderer Berücksichtigung von Anwendungszeit und Ernährungszustand. Hanf M.), Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtschaft, 1956, № 85, 189—193 (нем.)

Na-соли 2М-4Х и 2,4-Д, а также их эфиры, наиболее сильно повреждают части злаковых растений (листья, колоски и др.), находящиеся в ранних стадиях развития. Применение высоких конц-ий гербицидов, неблагоприятная погода и плохое питание растений усиливают степень повреждения.

**72304 П. Способ приготовления гексахлорциклогексана. Гонце** (Verfahren zur Herstellung von Hexachlorcyclohexan. Gönze Max [Solvay & Cie]. Пат. ФРГ 925347, 21.03.55)

Способ получения ГХЦГ, не содержащего замещ. продуктов и обладающего улучшенными инсектицидными свойствами, состоит в хлорировании  $C_6H_6$  при освещении светом в инертном, алифатич. жидком при применяемых т-рах (между 6° и т-рой кристаллизации  $C_6H_6$  в этом р-рителе), напр.  $CCl_4$ , который образует с  $C_6H_6$  эвтектич. смесь (т-ра затвердевания около —47°), содержащую 15%  $C_6H_6$ . Практически работают со смесью, в которой содержание  $C_6H_6$  ниже или равно конц-ии насыщения при рабочей т-ре. При непрерывном способе произ-ва вследствие обеднения смеси  $C_6H_6$  появляются кристаллы  $CCl_4$ . Чтобы избежать этого и

держать конц-ию  $C_6H_6$  постоянной, работают со смесью, содержащей избыток  $C_6H_6$ . В этом случае суспендированные кристаллы  $C_6H_6$  переходят в р-р по мере израсходования растворенного  $C_6H_6$ . Пример 1-й. В реактор, который не содержит катализатора хлорирования с замещением, вводят смесь 70%  $CCl_4$  и 30%  $C_6H_6$ . Охлаждают до —20° и пропуская  $CO_2$  удаляют воздух. Реактор освещают ртутной лампой и в течение 40 мин. вводят 84 г газообразного  $Cl_2$  в виде смеси, содержащей 10%  $CO_2$ . При этом HCl не выделяется и конечный продукт хлорирования нейтрален. ГХЦГ отделяют перегонкой с паром (110 г не имеющего запаха ГХЦГ, содержащего 18%  $\gamma$ -изомера). Пример 2-й. В насыщ. при —40° р-р ГХЦГ в смеси  $C_6H_6$  с дихлорметаном (I) вводят при —20° в стехиометрич. кол-вах смесь  $C_6H_6$  с  $Cl_2$  до насыщения при этой т-ре. Затем р-р переводят в охлаждаемый до —40° кристаллизатор, где выделяются кристаллы ГХЦГ. Р-р снова возвращают в хлоратор. Таким образом осуществляется полное подавление замещения. Очистка образующегося р-рителя требуется только в случае загрязнения его монохлорбензолом или продуктами заместительного хлорирования ГХЦГ, напр. гептахлорциклогексаном. Если пропускать по этому способу в 300 г насыщ. р-ра ГХЦГ в смеси 30%  $C_6H_6$  и 70% I в течение 1 часа 100 г  $Cl_2$  и 37 г  $C_6H_6$ , то получают ~ 137 г ГХЦГ, содержащего ~ 24%  $\gamma$ -изомера. Т-ра плавления этого продукта 130°. Для получения продукта, не имеющего запаха, следует тщательно очищать  $C_6H_6$ , как указано в Бельг. пат. 464182. Рекомендуется также работать при полном отсутствии  $O_2$ .

**72305 П. Способ получения технического ДДТ в виде твердого легко извлекаемого продукта** (Procédé permettant d'obtenir le dichloro-diphényl-trichloréthane technique sous la forme d'un produit dur facile à broyer) [J. R. Geigy Soc. An.]. Франц. пат. 1084812, 24.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 114 (франц.)]

Расплавленный технич. продукт быстро охлаждают до т-ры <20°. Вязкой, похожей на мед, массе дают затвердеть в таких условиях, чтобы за счет теплоты затвердевания т-ра не поднималась >50°.

**72306 П. Средства защиты растений. Тинкнелл** (Perfectionnements aux compositions contenant des produits chimiques pour l'agriculture et des produits chimiques analogues. Tincknell Raymond C.) [Monsanto Chemicals Ltd]. Франц. пат. 1040286, 14.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 36, 8479 (нем.)]

Для применения фунгицидов, инсектицидов или гербицидов (пентахлорфенол, ДДТ, ГХЦГ, л-нитрофенол и эфиры 2,4-Д) в форме дисперсий (Д) используют в качестве диспергаторов сульфаты нефтяных углеводородов, а в качестве р-рителей (Р) — сравнительно легко летучие в-ва:  $C_6H_5OH$ ,  $iso-C_3H_7OH$ ,  $n-C_4H_9OH$ ,  $n-C_5H_{11}OH$ ,  $C_6H_{17}OH$  или цикло- $C_6H_{12}$ . После опрыскивания Д такого состава, Р улетучивается и активное начало выделяется на обработанной поверхности в свободном состоянии.

**72307 П. Фумигантный состав. Тейлор** (Fumigating compositions. Taylor James) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2700011, 18.01.55

Негигроскопичный фумигантный состав содержит испаряющиеся при нагреве соединения и тепло выделяющее в-во (ТВ). В качестве активного начала берут 20—40 вес.% ГХЦГ, ДДТ, паратиона, пентахлорфенола, пентахлорнитробензола и гексахлорбензола. Более 50 вес.% ТВ состоит из бихромата аммония.

**72308 П. Способ получения эфиров тиофосфорной кислоты. Лоренц** (Verfahren zur Herstellung von Thiophosphorsäureestern. Lorenz Walter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 930446, 18.07.55

Эфиры тиофосфорной к-ты получают р-цией в-в об-

щей ф-лы  $Z-R-Z-N-CH_2X$  ( $R$  — органич. остаток,  $Z$  —  $CO$  или  $SO_2$ ,  $X$  — галогид) с солями диалкилтио- или дитиофосфорных к-т общих ф-л  $HS-P(O)(OR')_2$  (I) и  $HS-P(S)(OR')_2$  (II) ( $R'$  — алкил, равный для I и II:  $a = CH_3$ ,  $b = C_2H_5$ ,  $c = n-C_3H_7$ ,  $g = iso-C_3H_7$ ,  $d = n-C_4H_9$ ) при нагревании в инертном р-рителе. К р-ру 42 г К-соли **16** в 150 мл  $(CH_3)_2CO$  при 25–30° приливают 48 г N-бромметилфталимида (III) в 400 мл  $(CH_3)_2CO$ , размешивают 30 мин., выливают в воду и извлекают  $C_6H_6$ . После отгонки его выделено 32 г O,O'-диэтил-S-(фталиминометил)-тиофосфата, т. пл. 71°. Аналогично получают из  $NH_4$ -солей **1a**, **1b**, **1g** и **1d** — O,O'-диметил- (т. пл. 74°), O,O'-ди-*n*-пропил-, O,O'-диизопропил- и O,O'-ди-*n*-бутил-S-(фталиминометил)-тиофосфаты. Р-р 35 г **1a** в 100 мл  $(CH_3)_2CO$  и 5 мл воды нейтрализуют 24 г  $NaHCO_3$  при 25–30°, приливают р-р 48 г III в 400 мл  $(CH_3)_2CO$ , размешивают 1 час при 50°, отфильтровывают  $NaBr$  и  $(CH_3)_2CO$ , отгоняют в вакууме, извлекают остаток  $C_6H_6$ , экстракт промывают  $NaHCO_3$  и водой, затем  $C_6H_6$  отгоняют. Выделено 34 г O,O'-диметил-S-(фталиминометил)-дитиофосфата, т. пл. 70°. Аналогично получают из **11b**, **11a** и **11g** — O,O'-диэтил- (т. пл. 64°), O,O'-ди-*n*-пропил- и O,O'-диизопропил-S-(фталиминометил)-дитиофосфат (т. пл. 113°). Из К-соли **16** и Na-соли **11b** при обработке N-хлорметилсукцинимидом (IV) — O,O'-диметил-, O,O'-диэтил-, O,O'-ди-*n*-пропил- и O,O'-ди-*n*-бутил-S-(сукциниминиметил)-тиофосфат, из **11a**, **11b** и **11g** и  $NaHCO_3$  при обработке IV — O,O'-диметил-, O,O'-диэтил- и O,O'-диизопропил-S-(сукциниминиметил)-дитиофосфат; из  $NH_4$ -соли **16** и N-бромметилнафталимида (т. пл. 227°) — O,O'-диэтил-S-(нафталиминиметил)-тиофосфат (т. пл. 120°); из  $NH_4$ -соли **16** и 3-бромметил-5,5-дифенилгидантоина (т. пл. 161°) — в-во ф-лы  $CO-C(C_6H_5)_2-NH-CO-N-CH_2-S-P(O)(OC_2H_5)_2$  (т. пл. 144°); из  $NH_4$ -соли **16** и N-хлорметилимида хинолиновой к-ты — O,O'-диэтил-S-(хинолинкарбоксиниминиметил)-тиофосфат. Полученные в-ва применяют в качестве средств борьбы с вредителями. В. У.

**72309 П.** Препараты для борьбы с вредными организмами (Preparations for combating noxious organisms) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 163236, 23.06.55

Для борьбы с вредными организмами, вызывающими болезни растений, предложены производные гидразина не содержащие других атомов, кроме C, H, O, S и N, в молекуле которых по меньшей мере один атом N содержит один или более заместителей, представляющих собой карбонильную, тиокарбонильную, сульфоксильную или сульфонильную группу, соединенную с N гидразинного радикала или отделенную от нее цепочкой, состоящей из 1–4 атомов C, общее кол-во атомов C в заместителе  $\leq 18$ . Исключаются соединения, у которых 2 заместителя из вышеуказанных соединены с различными атомами N так, что образуется кольцо; или те, у которых арильная, алкарильная группа присоединена к атому N, не содержащему вышеуказанных заместителей. К препарату можно не добавлять других вспомогательных веществ, если хотя бы одно производное гидразина обладает эмульгирующими свойствами. Препараты могут применяться в смеси с инертными наполнителями и (или) р-рителями. К. Ш.-Ш.

**72310 П.** Тетрагидрофурфуриловые эфиры полихлорофеноксиуксусных кислот в качестве гербицидных средств (Tetrahydrofurfuryl esters of polychlorophenoxu acetic acids as herbicidal agents) [California Spray-Chemical Corp.]. Англ. пат. 717265, 27.10.54 [Chem. Abstrs., 1955, 49, № 5, 3464 (англ.)]

Тетрагидрофурфуриловые эфиры 2,4-Д (т. кип. 197–198°/2–3 мм,  $n_D^{20}$  1,5395) и 2,4,5-Т (т. кип. 200–201°/2 мм, т. пл. 48–49°,  $n_D^{20}$  1,5545) получают конденсацией соответствующих к-т и спирта в присутствии дегидратирующих и этерифицирующих средств, напр  $H_3PO_4$  или *n*-толуолсульфокислоты. Указанные эфиры имеют низкую «биологич. летучесть» и могут давать конц. гербицидные составы, особенно в р-ре кетонов или смесей крезол-ксиленол. М. К.

См. также: Родентициды 21634Бх. Инсектициды: синтез 71768; анализ 72051, 72060; поворотные изомеры ДДТ 71526; предохранение древесины 73280; механизм действия 21223Бх; токсикология 73909; 21606Бх, 21610Бх. Бактерициды и фунгициды: антисептик. мыло 73345; обеззараживание воды 72608; предохранение пищи 73619, 73632; ткани 72932, 72933; древесины 73248; бактерицидная резина 73049; токсикология 21648Бх. Регуляторы роста: анализ 72077; действие на растения 21150Бх, 21192–21194Бх; механизм действия 21191Бх, 21195Бх; антибиотики 21076Бх

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

**72311.** Электрохимическая регенерация нечистых хромовых щелоков. Брекхеймер, Шютце (Die elektrochemische Regenerierung von unreinen Chromblaugen. Breckheimer W., Schütze R.), Z. Elektrochem., 1953, 57, № 9, 857–859 (нем.)

С целью замены Pb-анодов при электрохим. окислении Cr-щелоков из-за их коррозии в присутствии  $CH_3COOH$  изучено влияние материала анода на протекание электрохим. процесса. Ряд испробованных материалов не дал положительных результатов в отношении достаточно высокой степени окисления  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  и выходов по току, в том числе и магнетит, несмотря на высокий анодный потенциал последнего. Удовлетворительные результаты получены лишь для Pt-анода, покрытого тонким электролитич. слоем  $PbO_2$  или  $MnO_2$ . Совместное применение  $PbO_2$  и  $MnO_2$  дает большие выходы по току. Снижение конц-ии  $H_2SO_4$  и повышение конц-ии  $Cr_2O_3$  повышает выход по току. Но при кислотности  $<10\%$   $H_2SO_4$  в катодном слое выпадает  $Cr(OH)_3$ , а при высокой конц-ии  $Cr_2O_3$  электролит становится слишком вязким. Высказывается предположение, что окислению  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  благоприятствует сочетание электрохим. окисления с хим., что достигается на Pt-аноде, покрытом  $PbO_2$  или  $MnO_2$ . З. С.

**72312.** Выход по току и катодные потенциалы при электролизе растворов сернокислого цинка в присутствии ионов более электроотрицательных, чем цинк, металлов. Туромшина У. Ф., Стендер В. В. Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 2, 166–174

Изучался выход по току водорода и потенциал катода при электролизе р-ров, содержащих  $ZnSO_4$  и  $H_2SO_4$  в присутствии примесей ионов электроотрицательных металлов Na, Ca, Mg и Mn. Ионы  $Na^+$  в кол-ве от 1 г/л и более снижают выход по току Zn и ухудшают качество осадка. Потенциал Zn-катода в присутствии ионов Na становится более электроположительным.  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  действуют подобно  $Na^+$ . Ионы Mn влияют значительно сильнее. При содержании  $Mn^{2+}$  10 г/л, т-ре 70° и  $D < 600$  а/м<sup>2</sup> Zn вообще не осаждается. Увеличение конц-ии  $Zn^{2+}$ , понижение кислотности, снижение т-ры и, особенно, повышение  $D$  ослабляют вредное влияние Mn. Действие примесей авторы объясняют образованием интерметаллич. соединений, которые, выделяясь на Zn, образуют короткозамкнутые местные гальванич. элементы. Действие этих элементов ведет к

снижению выхода по току. Наложение высоких  $D$  подавляет действие микроэлементов. Действие  $Mn$  связано, по-видимому, с осаждением на катод гидратов окислов марганца, образующих с  $Zn$  местные короткозамкнутые элементы с большой э.с. Такое предположение подтверждается резким увеличением выхода по току  $Zn$  при повышении  $D$ , происходящим вследствие сильной поляризуемости микрокатодов из окислов марганца. Одновременно происходит деполяризация разряда ионов водорода окисленными соединениями марганца. Предыдущее сообщение II см. РЖХим, 1956, 16699. О. К.

**72313. Исследования по электролитическому рафинированию серебра. Миттер** (Studies on electro-refining of silver. Mitter G. C.), Trans. Indian Inst. Metals, 1954—1955, 8, 15—34 (англ.)

Рассматриваются способы рафинирования  $Ag$ : термич., хим. и электролитич. Обсуждаются условия электролиза, способствующие получению чистого  $Ag$ , в частности, роль ионов различных металлов и методы предотвращения осаждения их на катод. Описано 2 способа электрорафинирования  $Ag$  из сплавов с высоким содержанием  $Ag$ , отличающиеся конструкцией ванны, и дана сравнительная характеристика экономичности их работы (затрат энергии, выхода продукции, % потери других драгоценных металлов, как  $Au$  и  $Pt$  и т. д.). Обсуждаются условия рафинирования  $Ag$  из сплавов с низким содержанием  $Ag$  (50% и меньше). Описан новый способ рафинирования  $Ag$  путем растворения анодов, содержащих в основном  $Cu$  и  $Ag$ , когда  $Ag$  остается на аноде, а остальные металлы переходят в р-р, и обсуждается перспектива этого метода. З. С.

**72314. Напряжения в электролитических покрытиях. Их значение и измерение. Кушнер** (Stress in electrodeposited coatings. Its significance and measurement. Kushner Joseph B.), Metal Finishing, 1956, 54, № 4, 48—51, 57 (англ.)

Рассматриваются возникновение внутренних напряжений в электролитич. осадках, их значение для коррозионной стойкости покрытий и методы измерения. З. С.

**72315. Новые способы обезжиривания металлов. Полак** (Neue Verfahren der Metallentfettung. Pollack A.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 9, 237—240 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассматривается современное оборудование для хим. очистки поверхности металлов от жировых загрязнений в различных р-рах и различными способами (погружением, обрызгиванием, электролитич., с применением ультразвука и т. п.). З. С.

**72316. Обзор процессов травления. 2. Выбор оборудования. 3. Обработка железных материалов. Фишлок** (Pickling processes reviewed. 2. Choice of plant. 3. Treating ferrous materials. Fishlock D. J.), Prod. Finishing, 1955, 8, № 12, 52—68, 104, 1956, 9, № 1, 72—85 (англ.)

II. Описана конструкция современных травильных цехов и применяемое оборудование, а также пластич. и другие материалы, стойкие к действию к-т. III. Описаны процессы травления  $Fe$ -изделий в различных к-тах, их характеристика и выбор, явление наводороживания  $Fe$  в процессе травления и методы борьбы с ним, а также электролитич. процессы обработки  $Fe$  в к-тах (травление и полировка). Рассматриваются способы хим. полировки и глянцевого травления  $Fe$  в кислых р-рах и аналитич. методы контроля р-ров к-т и их регенерация. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 53230. З. С.

**72317. Применение присадки — экстракт дробины для травления полированной жести. Лузина Г. С.**, Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 3, 291—298

При травлении перед лужением полированной жести и других металлов в  $H_2SO_4$  (12—14%) при 65—68° рекомендуется применять в качестве присадки экстракт дробины (I) в кол-ве 10—12 г/л. I имеет ряд преимущ-

еств перед присадкой «ЧМ». В присутствии I травление металла идет при любой миним. конц-ии железного купороса (II), а в присутствии ЧМ конц-ия II не должна быть < 30 г/л. I предотвращает образование при травлении кислотного тумана в воздухе, поверхность металла получается чистой, матово-серебристой, травильные пороки не возникают. Защитные свойства I зависят от степени измельчения дробины, конц-ии и природы р-ра, применяемого для обработки дробины. Присадки, полученные из дополнительно измельченной дробины, обработанной р-ром  $HCl$ , и измельченной дробины, предварительно обработанной 5%-ным р-ром соды, имеют лучшие защитные свойства, чем присадки из дробины, обработанной р-ром  $H_2SO_4$ , и из натуральной дробины, обработанной р-ром  $HCl$ . С увеличением конц-ии (от I до 5,5 н.) р-ра  $HCl$  защитные свойства I увеличиваются. Е. Д.

**72318. Исследование причин вспенивания травильных растворов. Кузнецов В. А., Чуфарова И. Г.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 5, 688—692

Исследованы причины вспенивания р-ров  $H_2SO_4$  при травлении трансформаторной стали. Показано, что в р-ре, содержащем (в г/л):  $H_2SO_4$  40,  $SiO_2$  10,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  400 и  $NaCl$  35 (примерный состав травильных р-ров в последний период их работы), стойкая пена образуется лишь при нагревании до т-ры 80° в течение 3—3,5 час. Стойкость пены увеличивается с увеличением конц-ии  $SiO_2$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  в р-ре. Высказывается мнение, что стабилизатором пены является коллоидно-растворенная  $SiO_2$ , которая накапливается в травильных р-рах по мере их работы. Накопление коллоидно-растворенной  $SiO_2$  происходит в результате совокупного действия повышенной т-ры и увеличения конц-ии  $FeSO_4$  по мере травления стали. З. С.

**72319. Некоторые достижения, полученные в процессах электрополировки. Применение к изучению физических свойств металлов. Эпельбуэн** (Quelques progrès réalisés dans le polissage électrolytique. Application à l'étude des propriétés physiques des matériaux. Epelboin I.), Corros. et anticorros., 1956, 4, № 5, 166—171 (франц.)

Обсуждаются последние достижения, полученные при изучении механизма электрополировки (ЭП) в р-рах на основе анионов  $ClO_4^-$ , в частности, результаты осциллографич. исследования анодных процессов при ЭП, взаимосвязь изменения импеданса электролитич. ячейки и величины тока с изменением напряжения и результаты исследования процессов ЭП в расплавленных солях и переменным током. Изучено применение процессов ЭП к изучению различных физ. свойств металлов, а именно, распределения электр. сопротивления и магнитной проницаемости по толщине металла, изготовленного в виде образцов спец. геометрич. формы (тонких нитей и лент), и показано изменение этих свойств по мере уменьшения толщины металла в процессе ЭП. Рассматривается роль процессов ЭП в улучшении поверхностных свойств полупроводников (электрополировка  $Ge$ ) и высказывается мнение о необходимости более широкого применения процессов ЭП к изучению физ. свойств металлов, подвергнутых термич. обработке, вызывающей искажение свойств поверхностных слоев и неравномерность их по толщине. З. С.

**72320. Анодирование алюминия. Холл** (Anodizing aluminum. Hall Nathaniel), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24, Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 435—438 (англ.)

$Al$ -сплавы, содержащие < 5%  $Cu$ , можно анодировать в р-ре  $H_2CrO_4$ . Условия процесса:  $H_2CrO_4$  5—10%, хлориды (как  $NaCl$ ) < 0,2 г/л, сульфаты (как  $Na_2SO_4$ ) < 0,5 г/л,  $D_k = 0,1—0,5$  а/дм<sup>2</sup>, т-ра 40°, рН ~ 0,85, напряжение 40 в, время 30 мин., перемешивание сжатым воздухом. Пленка снимается с изделия в р-ре  $H_2CrO_4$ ,



20 г/л +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  35 см<sup>3</sup>/л в течение 5 мин. при 125°. Al-сплавы, содержащие > 5% Cu, анодируются в 15–25%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при т-ре 20–30°,  $D_k=1-2,5$  а/дм<sup>2</sup>, в течение 15–30 мин., напряжение 14–18 в. Ванна футеруется свинцом или резиной. Твердое анодирование Al-сплавов производится в р-ре  $\text{H}_2\text{SO}_4$  180 г/л +  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  16 г/л, т-ра 20–25°,  $D$  2,5–4 а/дм<sup>2</sup>, напряжение 10–50 в, время 20–40 мин. Необходимо усиленное перемешивание во избежание местного перегрева р-ра. Л. П. 72321. Получение изображений на алюминии. Герман, Хюбнер, Цурбрюг (Herstellung von Aluminumschildern. Hermann E., Hübner W., Zurbügg E.), Metalloberfläche, 1954, 8, № 12, B177–B182 (нем.)

Для получения изображений на анодированном Al применяют чистый Al, так как на Al-сплавах образуются менее твердые и однородные анодные пленки. Если требуется сохранить блестящий оттенок, свойственный листовому прокатанному материалу, то обезжиривание проводят при комнатной т-ре в 7–20%-ном р-ре NaOH до начала выделения газа. После промывки в воде производится обработка Al в холодной разб.  $\text{HNO}_3$ . Для получения матовой поверхности Al протравливают 1–2 мин. при 50–60° в 10–20%-ном р-ре NaOH. Другой способ получения матового оттенка заключается в выдержке Al 5–35 час. в 10–25%-ном р-ре  $\text{HNO}_3$  или в крашевании стальной щетки. Для анодирования Al постоянным током применяют 20–25%-ный р-р  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , не содержащий Cl-ионов. При т-ре  $\leq 25^\circ$   $D_a = 1,5-2,5$  а/дм<sup>2</sup>. Качеств. анодные пленки, сочетающие твердость и адсорбционную способность, получают последовательным анодированием при  $D_a = 1,5, 2,0$  и  $2,5$  а/дм<sup>2</sup>. Продолжительность каждой стадии анодирования 10 мин., напряжение на ванне 15–20 в. Для получения непрозрачных анодных пленок анодирование проводят по способу «Ematal». Такой же эффект может быть достигнут при анодировании в хромовокислом электролите, который составляют путем растворения 5,5 кг чистого  $\text{CrO}_3$  в 100 л  $\text{H}_2\text{O}$ , нагретой до 50°, после чего добавляют 0,8 кг  $\text{CuTi}$  ( $\text{C}_2\text{O}_4$ )<sub>4</sub> · 2 $\text{H}_2\text{O}$ . Анодирование проводят 40 мин. при 50°,  $D_1 = 1,0-1,2$  а/дм<sup>2</sup>, напряжение 60 в. Толщина образующейся пленки равна 10 м. Рисунки накатывают на анодную пленку при помощи резиновых валиков, покрытых типографской краской, или офсетной машины. Затем анодированные изделия погружают в р-р красителя, нагретый до 65°. Помимо водн. р-ров красителей применяют органич. р-рители (спирт и ацетон). Для получения фотонизображений анодную пленку, пропитанную соединениями Ag, посредством винной к-ты или других органич. в-в восстанавливают до Ag. Заключительная операция уплотнения анодной пленки проводится при 90–100° в водн. р-ре, содержащем (в %):  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 0,5$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 0,1$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,8. Для этой же цели применяется олифа или р-р искусств. смол. Е. З.

72322. Влияние способа обработки при анодном окислении Al в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на рост и различные свойства окисных слоев. Ленц (Einfluß der Arbeitsweise beim anodischen Oxydieren in Schwefelsäure auf Wachstum und verschiedene Eigenschaften der Oxydschicht. Lenz D.), Aluminium (DFR), 1956, 32, № 4, 190–201 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовано влияние способов получения, режима анодирования, методов наполнения на коррозионную стойкость окисных слоев на Al. Методы наполнения по улучшению коррозионной стойкости анодных пленок на Al в 0,5 н. HCl можно расположить в следующем порядке: лучшую стойкость дает наполнение в паре высокого давления при 150° в течение 20 мин., затем в насыщ. паре при 100° 20 мин., в кипящей дистилл. воде 30 мин. Наполнение в кипящей дистилл. воде с добавкой 0,5% растворимого стекла дало плохие результа-

ты, что связано с образованием в порах анодного слоя хорошо растворимых в к-те силикатов щел. металлов. При наполнении в воде следует обращать внимание на качество применяемой  $\text{H}_2\text{O}$ . Так, наполнение в водопроводной воде, и особенно в подкисленной, дает значительно худшие результаты, чем нейтр. дистилл. вода. Поэтому в практике лучше использовать для наполнения пар высокого давления. Это дает лучшую коррозионную стойкость и, кроме того, исключает влияние качества применяемой  $\text{H}_2\text{O}$ . Анодные слои одинаковой толщины, полученные при  $D = 1$  а/дм<sup>2</sup>, оказываются более стойкими, чем для  $D = 2,5$  а/дм<sup>2</sup>. Удвоение толщины анодного слоя не дает удвоения коррозионной стойкости. Коррозионные испытания в смесях  $\text{H}_3\text{PO}_4$  +  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  +  $\text{NaCl}$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а также в искусств. индустриальной атмосфере, дали такие же результаты, как и для 0,5 н. HCl. При испытании в 5%-ной NaOH хорошую стойкость дает наполнение в дистилл. воде с добавкой растворимого стекла. Проведено сравнение стойкости анодных окисных наполненных слоев со стойкостью гидратированных слоев типа  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученных на Al при обработке в кипящей дистилл. воде в течение 15 час., в паре высокого давления при 150° 8 час., в кипящей дистилл. воде 1 час, с последующим наполнением в кипящей дистилл. воде с добавкой 1% растворимого стекла. Опыты показали, что в 0,5 HCl стойкость гидратированных слоев после наполнения в кипящей воде с добавкой растворимого стекла оказывается лучшей, чем стойкость анодных пленок после такой же обработки, после обработки в паре высокого давления стойкость одинакова, но после обработки в кипящей воде стойкость анодных слоев оказывается лучшей. Следует также отметить, что гидратированные слои, получаемые без анодной обработки, хотя и просты в изготовлении, но имеют значительно меньшую толщину по сравнению с анодными пленками и поэтому не могут давать длительной защиты, кроме того, более толстые пленки могут предохранять металл от механич. повреждений. Р. А.

72323. Замечания относительно качества поверхности полуфабрикатов легких металлов перед анодированием. Стелльес (Beitrag zur Oberflächenbeschaffenheit von Leichtmetall-Halbzeugen vor der anodischen Oxydation. Stelljes H. A. J.), Metall, 1955, 9, № 17-18, 748–751 (нем.)

72324. Платинирование. Робинсон (Platinum plating. Robinson Harold), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24, Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 341–342 (англ.)

Pt осаждается из ванны, содержащих платино-диаминитрит или хлорплатиновую к-ту. Состав 1-й ванны (в г/л):  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  100,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  20,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$  10,  $\text{NH}_4\text{OH}$  50, напряжение 2–5 в,  $D_k = 4-12$  а/дм<sup>2</sup>, т-ра ~100°, аноды — Pt. Состав 2-й ванны:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  20,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  100,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  4, напряжение 3–4 в,  $D_k = 1$  а/дм<sup>2</sup>, т-ра 90°, аноды — Pt. Л. П.

72325. Родирование. Робинсон (Rhodium plating. Robinson Harold), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24, Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 342–345 (англ.)

Описаны ванны для осаждения родия (серно- и фосфорнокислые) и условия процесса. Л. П.

72326. Железистосинеродистые электролиты для золочения. Хейфец В. Л., Антоновская Э. И., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 4, 595–600

С целью уточнения состава железистосинеродистых электролитов золочения изучено взаимодействие между отдельными составными частями электролита и протекающие катодных процессов. Путем потенциометрич. титрования р-ра  $\text{HAuCl}_4$  и анализа свежеприготовленного электролита показано, что взаимодействие  $\text{HAuCl}_4$

с  $\text{K}_4\text{F}$   
до оди  
к окис  
и сво  
ного т  
восте  
+ e →  
зано,  
чем з  
потен  
что А  
Au (Cl  
72327.  
серв  
Abn  
We  
10,  
Исс  
кост  
ванн.  
ровке,  
ванн.  
тоду  
износ  
между  
полир  
ребрен  
ется,  
дущи  
ством  
работ  
72328.  
нини.  
job.  
100,  
Опи  
ланны  
док, п  
вни  
72329.  
Но  
D., I  
tory.  
276,  
Обз  
72330.  
выхо  
報  
кага  
Sec.  
Исс  
лиана  
зано,  
ые у  
5–10  
высоко  
pH 12,  
NaCN,  
переме  
увелич  
РЖХи  
72331.  
обез:  
lyse  
bäde  
45, N  
Опис  
обезж  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$

с  $K_4Fe(CN)_6$  и  $Na_2CO_3$  приводит к восстановлению Au до одновалентного и образованию  $KAu(CN)_2$ , а также к окислению Fe и образованию  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  и свободного KCN. Обнаружены две площадки предельного тока на катодной поляризационной кривой, соответствующих р-циям восстановления  $Fe(CN)_6^{3-} + e \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$  и  $Au(CN)_2^- + e \rightarrow Au + 2CN^-$ . Показано, что восстановление  $Fe(CN)_6^{3-}$  происходит раньше, чем золота. Восстановление золота начинается при потенциале  $\sim -0,5 - 0,35$  в, что также подтверждает, что Au в р-ре находится в виде одновалентного иона  $Au(CN)_2^-$ , а не в виде  $AuCl_2^-$ . З. С.

**72327. Твердость и износостойкость гальванических серебряных покрытий.** Вейнер, Брош (Härte und Abnutzungsfestigkeit galvanischer Silberüberzüge. Weiner R., Brosch E.), Metalloberfläche, 1956, 10, № 6, 164—167 (нем.)

Исследовалась связь между твердостью и износостойкостью гальванич. Ag-осадков, полученных из цианистых ванн. Часть осадков подвергалась последующей полировке, часть получалась блестящими непосредственно из ванн. Установлено, что твердость, определяемая по методу вдавливания, не является непосредственной мерой износостойкости. Не найдено также никакого различия между обычными гальванич. осадками Ag, осадками, полированными и полученными из ванн блестящего серебрения. Однако относительно износостойкости отмечается, что осадки блестящего серебра и осадки с последующей полировкой обладают некоторым преимуществом по сравнению с осадками из обычных медленно работающих ванн без последующей полировки. Ю. П.

**72328. Стальные прокладки для стекла при серебрении.** Энзеди (Steel cushions glass for silver-plating job. Enyedy Ralph), Metalwork. Product, 1956, 100, № 10, 375 (англ.)

Описаны особенности серебрения Ni-контактов в стеклянных радиодеталях с применением стальных прокладок, предохраняющих стекло от разрушения при движении во время электролиза. З. С.

**72329. Меднение из цианистых электролитов.** Остров, Нобел (Cyanide copper plating. Ostrow Barnett D., Nobel Fred I.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24, Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc. 1955, 276, 278, 280, 282, 284—286 (англ.)

Обзор. Л. П.  
**72330. Цианистые ванны для меднения.** II. Определение выхода по току. Кува (シアン化銅浴の研究. 第2報. 電流効率の測定. 桑義彦), 工業化学雑誌, Korō karaqu dзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 8, 579—581 (япон.)

Исследовано влияние т-ры,  $D$  и конц-ии свободного циана на выход по току в р-ре цианистой меди. Показано, что для р-ра средней конц-ии (60 г/л) оптимальные условия следующие: т-ра 60—65°,  $NaCN_{своб}$  5—10 г/л, pH 12,2—12,6 и  $D_K < 1$  а/дм<sup>2</sup>. Для р-ра высокой конц-ии т-ра 75—80°,  $NaCN_{своб}$  5—15 г/л, pH 12,2—12,6 и  $D_K < 2$  а/дм<sup>2</sup>. Увеличение  $D$  и конц-ии  $NaCN_{своб}$  вызывает снижение выходов по току. При перемешивании электролита и фильтрации его можно увеличить  $D$  и ускорить осаждение Cu. Часть I, см. РЖХим, 1956, 47668. З. С.

**72331. Технический анализ. Анализ ванн меднения и обезжиривания.** (Zum Thema Betriebsanalysen. Analyse der Abkochentfettungsbäder. Analyse der Kupferbäder.—), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1954, 45, № 5, 229; № 6, 282—285 (нем.)

Описаны методы определения pH, NaOH в ваннах для обезжиривания. Описаны методы определения  $CuSO_4$  и  $H_2SO_4$  в кислой медной ванне и методы определения

свободного цианида, Cu, карбоната, сегнетовой соли и NaOH в цианидно-щел. медной ванне.

Предыдущее сообщение см. РЖХим. 1955, 40693. В. С.

**72332. Осаждение цинка в кислом электролите на токе переменной полярности.** Бибилов Н. Н., Технол. трансп. машиностроения, 1956, № 3, 15—22

Исследовано электроосаждение Zn в кислом электролите реверсированным током в зависимости от состава электролита и параметров реверсированного тока (РТ). Для получения гладких Zn-осадков рекомендован электролит состава (в г/л):  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  250,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  30,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  100, т-ра 18—25°, pH 3—3,2. Увеличение конц-ии  $ZnSO_4$  до 400 г/л усиливает дендритообразование. Введение декстрина нежелательно. Период изменения направления тока 1—2 сек. Отношение длительности импульсов  $t_{\text{на}}/t_{\text{от}} = 3:1$ .

$D$  прямого и обратного направления 6—8 а/дм<sup>2</sup>, среднее значение  $D$  3—4 а/дм<sup>2</sup>. Напряжение на ванне 8—10 в. При указанных параметрах РТ и по средним значениям тока оптимальный выход по току составляет  $\sim 97,9 - 98,1\%$ , а средний выход по постоянному току  $\sim 49\%$ . Повышение кислотности до pH 1,9—2 снижает выход по току до 88—93%. Рассеивающая способность при работе с РТ близка к обычной для кислых электролитов. Показано, что пористость Zn-покрытий значит. меньше, чем при электролизе постоянным током, и составляет 0,24 поры на 1 см<sup>2</sup> при  $D = 8$  а/дм<sup>2</sup> и толщине 18—20 м. Коррозионная стойкость Zn-осадков, осаждаемых РТ, больше, чем обычных осадков, особенно в области малых толщин покрытий. З. С.

**72333. Цинкование из цианистых ванн.** Халл (Cyanide zinc plating. Hull R. O.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24, Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 373—375 (англ.)

Zn осаждается из электролита состава (в г/л):  $NaCN_{\text{общ}}$  112,  $Zn_{\text{металлич}}$  48, NaOH 120, т-ра 25—50°.

Описана предварительная обработка поверхности. Л. П.

**72334. Кадмирование из цианистых электролитов.** Халл (Cyanide cadmium plating. Hull R. O.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24, Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 254, 256, 258 (англ.)

Блестящие и полублестящие осадки Cd осаждаются из ванны состава (в г/л):  $CdO$  19—30,  $NaCN$  200—224, NaOH 0—12 при 30—50°,  $D_K = 1-5$  а/дм<sup>2</sup>, напряжение 1—12 в, аноды — Cd. В качестве блескообразователей могут служить органич. или (и) неорганич. в-ва. Оптимальное отношение  $NaCN_{своб}/Cd = 6:1$  (наивысший выход по току и наименьшая скорость образования  $Na_2CO_3$ ). Описаны условия контроля и корректировки электролита. Ванны для кадмирования футеруются твердой резиной или меламиновыми смолами. Скорость наращивания осадка 0,0075 мм за 10 мин. при  $D_K = 2$  а/дм<sup>2</sup>. Л. П.

**72335. О буферных свойствах никелевых электролитов и гидратообразовании в них.** Журин А. И., Шойхет М. Г., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 4, 583—588  
Изучено pH гидратообразования в Ni-электролитах в присутствии буферных добавок  $H_3BO_3$  и  $(NH_4)_2SO_4$ . Показано, что величины pH, полученные при измерении со стеклянным электродом, на 0,2—0,4 ед. ниже, чем при измерении с хингидронным электродом. Оптич. наблюдениями установлено два этапа гидратообразования: I этап начинается при pH > 5 образованием твердой фазы в коллоидальной форме, II этап массового выпадения сравнительно крупных частиц гидрата закиси с основных солей Ni начинается при pH 6,7—6,8 для р-ров с  $H_3BO_3$  и 7,2—7,3 — для р-ров с  $NH_4ISO_4$ . Между I и II этапами происходит превращение коллоидальных частиц в более крупные, при котором добавление щелочи не увеличивает рассеяния света. Чем лучше буферные свойства р-ра, тем больше эта область выпадения

ния и существования коллоидальных частиц основных солей Ni сложного состава. З. С.

**72336. Покрытие плотным никелем без пittingов.** Маргулис (Plating pit-free, heavy nickel. Margulies Paul H.), Steel, 1956, 138, № 5, 98, 101 (англ.)

Кратко описан способ электроосаждения плотных Ni-осадков (характеристика работы ванны и контроля качества осадков) и метод предотвращения образования пittingов на поверхности электролитич. Ni, заключающийся в добавлении к электролиту  $H_2O_2$ , которая окисляет или восстанавливает соединения, вызывающие пittingобразование вследствие прилипания к поверхности, уменьшает образование пузырьков  $H_2$  вследствие окисления его в  $H_2O$ .  $H_2O_2$  добавляется в кол-ве 0,148—0,296  $cm^3/l$  в течение 8 час. работы и лучше, когда  $H_2O_2$  вводится 6—8 раз маленькими порциями. З. С.

**72337. «Юдалит» — ванна блестящего никелирования.** Хох (UDYLITE-Hochglanznickelbad. Hoch A.), Metall, 1956, 10, № 11-12, 543 (нем.)

Обсуждаются пути рационализации и механизации в гальванотехнике и рассматриваются некоторые новые средства улучшения работы гальванич. ванн. З. С.

**72338. Способ определения содержания роданида в ванне черного никелирования.** Завельсберг (Verfahren zur Bestimmung des Rhodan-Gehaltes im Schwarznickelbad. Savelsberg W.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 3, 116—117 (нем.)

Описан аналитич. способ определения KCNS в ванне черного никелирования, заключающийся в титровании р-ром  $KMnO_4$ . З. С.

**72339. Катодное осаждение железа в щелочной среде.** Киселева В. Л., Кузьмин Л. Л., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 30—33

Изучены некоторые вопросы катодного осаждения Fe из щел. суспензий состава (в %): NaOH 35,  $H_2O$  35,  $Fe(OH)_3$  30, при т-ре 100°. Исследована зависимость выходов по току (ВТ) Fe от конц-ии щелочи и Fe в электролите, природы железосодержащего соединения и D. Показано, что для суспензий, содержащих до 15%  $Fe(OH)_3$ , увеличение конц-ии щелочи увеличивает ВТ металла. При содержании 30 и 40%  $Fe(OH)_3$  увеличение конц-ии щелочи увеличивает ВТ до определенного предела, связанного с консистенцией суспензии. Так, при т-рах 25 и 60° изменение конц-ии NaOH от 30 до 40% снижает ВТ, а при 90° благоприятное действие оказывает содержание щелочи, равное 50%. Установлено, что суспензии, содержащие до 10%  $Fe(OH)_3$ , дают низкие ВТ. Замена гидрата железа окисью и пиритом также заметно снижает ВТ. В работе проводятся некоторые предположения относительно р-ций, протекающих на электродах при осаждении Fe. Ю. П.

**72340. Электроосаждение хрома из растворов сульфата трехвалентного хрома.** XXXIV. Механизм электроосаждения хрома, изменение процесса для электроосаждения хромовых сплавов и обобщение результатов исследований. Йосида, Йосида (三價の硫酸鹽によるクロム電着の研究. 第34報. 金属の電着機構, 合金電着への應用ならびに研究成果の要約. 吉田忠, 吉田龍子), 工業化学雑誌, Korē karaku dzassi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 2, 89—91 (япон.)

На основании исследования поляризации при электроосаждении Cr из ванны  $Cr_2(SO_4)_3$  и благоприятного влияния мочевины высказывается мнение о механизме электроосаждения Cr из р-ров  $Cr^{3+}$ . В результате восстановления комплексных ионов  $Cr^{3+}$  в р-ре образуются ионы  $Cr^{2+}$ , причем решающая роль в этом процессе принадлежит  $H_2$  в момент выделения. Образующиеся на поверхности катода ионы  $Cr^{2+}$  стабилизируются мочевиной. Металлич. Cr выделяется путем электрохим. восстановления  $Cr^{2+}$ . Приводятся результаты исследования условий электроосаждения сплавов Cr с Fe, Ni, Co и Mn из р-ров  $Cr^{3+}$ . Гладкие полублестящие осадки

сплава Cr—Fe, содержащие 17,9—19,6% Cr, получены из электролита состава (в М/л):  $Cr_2(SO_4)_3$  0,3,  $FeSO_4$  0,3,  $(NH_4)_2SO_4$  2,2,  $(NH_4)_2CO_3$  3,0, pH 2,4—2,8. Электролиты до электролиза выдерживаются 40 час. при т-ре 40°. Т-ра 40°,  $D_K$  8—16  $a/dm^2$ . Выход по току довольно хорошие. Гладкие блестящие осадки сплава Cr—Ni получены из электролита состава (в М/л):  $Cr_2(SO_4)_3$  0,4,  $NiSO_4$  0,8,  $NiCl_2$  0,1,  $(NH_4)_2CO_3$  3,0, pH 1,4. Р-р также созрел 40 час. при т-ре 40°. Т-ра электролиза 40°.  $D_K$  4—20  $a/dm^2$ . Выход по току незначителен. Получены также сплавы Cr с Co и Mn с содержанием Cr > 80%. В заключение дано обобщение всех результатов исследования электроосаждения Cr из р-ров сульфата  $Cr^{3+}$  (приготовление электролита, условия электролиза, характеристика свойств осадка Cr и электролита, преимущества и недостатки описанного способа осаждения хрома). Сообщение XXXIII см. РЖХим, 1956, 55149. З. С.

**72341. Влияние катализирующих ионов на процесс получения нерастрескивающих покрытий при хромировании.** Ки (The effect of the catalytic ion in obtaining crack free structures in chromium plating. Kee Herbert L.), Industr. Finish. Engl., 1956, 9, № 93, 426—430 (англ.)

Электроосаждение хрома проводилось из стандартной хромовой ванны с добавкой различных анионов. Среди них были как ионы  $SO_4^{2-}$  и  $F^-$ , которые обычно применяются в практике хромирования, так и целый ряд других анионов, в присутствии которых электроосадки получились некачеств. К ним относились ионы  $Cl^-$ ,  $J^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CH_3O_6^{2-}$ ,  $C_6H_5O_7^{2-}$ ,  $NH_2^-$ . Ни в одном из указанных случаев беспористых покрытий получить не удалось. Д. У.

**72342. Подготовка металлов перед твердым хромированием.** Логотцо (Preparation of metals for hard chrome plating. Logozzo Arthur), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 239—242 (англ.)

Описаны методы подготовки поверхности стали, цветных металлов, Al и изделий из карбидов перед твердым хромированием. Л. П.

**72343. Хромирование.** Дабпернелл (Chromium plating. Dubpernell George), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 260, 262, 264, 266, 268, 270, 272 (англ.)

Описано хромирование из р-ра  $CrO_3 + H_2SO_4$  и области применения твердых пористых и беспористых Cr-осадков. Л. П.

**72344. Осаждение сплава Sn—Zn.** Лоуэнхейм (Plating tin-zinc alloys. Lowenheim Frederick A.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 368—372 (англ.)

Сплав состава (в %): Sn 70—85, Zn 30—15, осаждается из ванны, содержащей в (г/л):  $K_2SnO_3$  126,  $2(CN)_2$  10, KCN 30, KOH 500 г; т-ра 75°,  $D_K = 1—7,5 a/dm^2$ .  $D_a = 1,5—2,5 a/dm^2$ , напряжение 46 в, аноды из сплава 80% Sn + 20% Zn, выход по току 100%. Описаны методы контроля и приготовления электролита. Для увеличения коррозионной стойкости покрытий рекомендуется пассивирование путем обработки их в 2%-ном р-ре  $H_2CrO_4$ , содержащем 0,24 г/л  $H_2SO_4$ , в течение 15—30 сек. при т-ре 60—70°. Л. П.

**72345. Бронзирование.** Гор, Лоуэнхейм (Is bronze plating your next step? Gore R. T., Lowenheim F. A.), Iron Age, 1956, 177, № 7, 104—107 (англ.)

Рассматриваются свойства бронзовых покрытий, их преимущества перед Cu- и Ni-осадками и способ их электроосаждения. З. С.

**72346. Аноды для гальванических ванн.** Крахирус (Die Anoden für galvanische Bäder. Krahirus),



Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 5, 207—215 (нем.)

Рассматриваются требования, предъявляемые к анодам при электроосаждении As, Pb, Cr, Fe, Au, Cd, Cu, Ni, Ag, Zn, Sn и латуни, условия их нормальной работы и особенности поведения в каждом отдельном случае.

72347. Снятие оловянного покрытия с медных сплавов. — (Finishing pointers. Stripping of tin from copper-base alloys.—), Metal Finish., 1955, 53, № 11, 66 (англ.)

Рекомендуется метод снятия Sn-покрытия с Cu-сплавов путем зашвыривания детали на аноде в ванну, содержащую 60—120 г/л HCl. Для снятия слоя Sn толщиной 25 м при  $D_k$  3 а/дм<sup>2</sup> время выдержки 1—2 мин., а при  $D_k$  30—50 а/дм<sup>2</sup> это время сокращается до 1—2 сек. При этом основной металл не разрушается.

72348. Применение пластика в гальванике. 1. Покрытие полов в гальваническом цехе. Джэри (Plastics in the plating shop. 1. Plating shop floors. Jaray F. F.), Prod. Finishing, 1954, 7, № 5, 62—68, 142 (англ.)

72349. Гальваническое покрытие мелких деталей. Ч. IV. Калькуляция. Нейман (Moderne Massengalvanisierung. T. IV. Die Kalkulation für Massengalvanisierung. Neumann A.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 46, № 3, 109—114 (нем.)

Показана роль калькуляции в установлении цены и себестоимости продукции. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 23035.

72350. Использование кадмия в качестве жидкого катода для получения сплавов электролизом. Авалиани А. Ш. (კადმიუმის გამოყენება თხევად კათოდზე ელექტროლიზით ზედადნობების მიღებისათვის, ავალანი ა. შ.), სპ. სსრ მეც. აკად. ლთხონ. და სამთ. საქმის ინ-ის შტ. Тр. Ин-та металла и горн. дела. АН ГрузССР, 1956, 7, 183—194 (груз.; рез. русс.)

Проведено исследование условий получения сплавов Mg, Mn, Ca и Ba электролизом при использовании Cd в качестве жидкого катода. Установлено, что в случае Cd-Mn-сплавов при содержании Mn до 26% можно получить сплавы с выходами по току, близкими к теоретич. В качестве электролита при этом используется смесь (в мол. %)  $MnCl_2 + KCl$ , т. пл. 540°, т-ра процесса 620°,  $D_k$  до 1,6 а/см<sup>2</sup>, расстояние между электродами > 50 мм. Для получения Cd-Sa-сплавов применяется электролит, содержащий смесь 70%  $CaCl_2$  с равными молярными кол-вами  $BaCl_2$  и  $KCl$ . При 700—730° и  $D_k$  0,8 а/см<sup>2</sup> можно получить сплавы, содержащие до 11% Са, с выходом по току > 80%. Опыты по получению Cd-Ba-сплавов показали, что при насыщении сплава выделяемым металлом до 18—20% выходы по току близки к теоретич. величинам, а дальнейшее повышение процента Ва связано с чувствительным понижением выхода по току. Опыты по отгонке легкокипящего Cd из полученных сплавов показали, что наиболее полное разделение их возможно при дистилляции Cd-Mn-сплавов; образуется марганцовый порошок, который при соприкосновении с воздухом окисляется. Этот процесс следует считать перспективным, если полученный марганцовый порошок будет сплавлен в компактный слиток в вакууме, напр., с помощью ВЧ-печи. Разделение других сплавов отгонкой затруднено из-за образования между компонентами хим. соединений, дистилирующих без разделения.

72351 К. Новые методы контроля гальванических ванн. Кубишта (Nové proyození metody pro kontrolu galvanických lázní. Kubišta Z. Praha, UTEIN, 1955, 41, [3] s.) (чеш.)

72352 Д. Изучение процессов, происходящих в активной массе губчатого кадмиевого электрода при его работе в присутствии некоторых добавок. Неурова Е. М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Гос. союз. н.-и. аккумулят. ин-т, Л., 1955

72353 П. Способ непосредственного электрохимического превращения химической энергии угля или горючих газов в электрическую энергию (Procédé pour la transformation directe de l'énergie chimique du charbon ou des gaz combustibles en énergie électrique par voie électrochimique) [Ruhrchemie A.-G. Steinkohlen-Elektrizität A.-G.]. Франц. пат. 1065488, 25.05.54 [L'électricien., 1955, 68, № 1942, 130 (франц.)]

Для превращения хим. энергии в электрич. применен топливный элемент с пористыми керамич. перегородками, содержащими электролит (соли щел.-земельных металлов). Элемент работает в интервале 600—850°. Р. Б.

72354 П. Электролитическая ванна с ртутным катодом. Блу, Нейперт (Mercury-cathode electrolytic cell. Blue Robert D., Neipert Marshall P.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2719117, 27.09.55

Многоэтажная ванна сконструирована по принципу биполярного электролизера. Дно отдельной ячейки, по которому течет Hg (катод), является крышкой расположенной под ней камеры. В крышке закреплены аноды, электрически соединенные с катодом лежащей выше ячейки. Уклон дна двух расположенных друг над другом отделений имеет противоположное направление. Hg последовательно протекает через все электролитич. ячейки. На входе ртути в ванну и выходе из нее, а также на перетоках Hg из ячейки в ячейку предусмотрен разрыв струи для предотвращения замыкания тока.

72355 П. Способ и устройство для получения каустика повышенной концентрации путем разложения амальгамы (Verfahren und Vorrichtung für die Herstellung von kaustischen Laugen hoher Konzentration durch Amalgam-Zersetzung) [Solvay & Cie]. Пат. FRG 938966, 9.02.56

Патентуется способ получения каустика (К) более высокой концентрации при разложении амальгамы (А) щел. металла с использованием теплоты р-ции, воспринимаемой Hg, для испарения части воды, идущей на разложение А. Полученный пар конденсируют в более конц. К, чтобы повысить его т-ру и улучшить разложение А. Процесс проводится в 3-ступенчатом вертикальном аппарате. В 1-й ступени снизу происходит теплообмен между Hg, вытекающей из разлагателя (Р) и подаваемой для разложения А водой, предварительно нагретой отходящим водородом. Образующийся в теплообменнике (Т) пар вместе с водой проходит в расположенный над теплообменником Р 2-й ступени, где образующийся К находится в кипящем состоянии и вместе с несконденсировавшимся паром переходит в Р 1-й ступени, куда подается исходная А из электролизера. Из Р 1-й ступени отводится готовый К конц-ией 75% и водород. Hg покидает систему с т-рой 100°. Предусматривается возможность частично или полностью давать воду для разложения А в виде пара, а также возможность работы аппарата под повышенным давлением, используемым для транспортирования К.

72356 П. Производство  $ClO_2$ . Ремпель, Ремпель (Production of chlorine dioxide. Rempel Nikolaus, Rempel Erika G.) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2717237, 6.09.55

$ClO_2$ , не содержащая  $Cl_2$ , получается при электролизе водн. р-ра хлорита в присутствии водорастворимого сульфата металла.

72357 П. Замедлитель травления. Гофман (Sparbeize. Hoffmann Otto) [VEB Chemische Fabrik Grünau]. Пат. ГДР 10816, 1.12.55

Патентуется замедлитель травления, являющийся

продуктом воздействия окиси этилена на высокомолекулярные продукты конденсации жирных к-т. В. Л.

**72358 П.** Способ укрепления анодированных оксидных пленок, полученных на алюминии и его сплавах. Эранже́ль (Procédé de fixage des films d'oxydation anodique obtenus sur l'aluminium et ses alliages et produits en résultant. Herenguel J. F.) [Tréfileries et Laminiers du Havre et Soc. An., pour la Protection et la Coloration des Métaux]. Франц. пат. 1088615, 9.03.55 [Rev. aluminium, 1956, № 229, 202 (франц.)]

Способ состоит в том, что детали, покрытые анодной оксидной пленкой, соприкасаются с органич. соединением, имеющим по крайней мере одну кислотную группу и один липофильный радикал. Указанные соединения, реагируя своей кислотной группой с пленкой на  $Al(Al_2O_3)$  и солями  $Al$ , абсорбированными им, образуют соли  $Al$ , не растворимые в воде и не смачиваемые водой, не растворимые в маслах, но смачиваемых маслами, эти соли  $Al$  покрывают поверхность и поры пленки. Я. М.

**72359 П.** Процесс осаждения цинковых покрытий на магнитные изделия. Гендрик, О'Брайен (Process of zinc coating magnesium articles. Hendrich Robert T., O'Brien Dudley L., Jr) [The Wire Coating and Mfg. Co.]. Пат. США 2730490, 10.01.56

Описан способ нанесения гладких, хорошо сцепляющихся и сплошных  $Zn$ -покрытий на изделия из  $Mg$  и  $Mg$ -сплавов. Предварительная подготовка поверхности  $Mg$  заключается в следующем. После щел. обезжиривания и снятия окиси в 10%-ном р-ре  $HNO_3$  при  $t$ -ре 18—32°, а иногда 42°, в течение 10—30 сек. и промывки  $Mg$ -поверхности активируется в одном из следующих р-ров состава (в г/л): а) фосфорная к-та (85%) 200 и  $NaF$  100; б)  $HF$  7,5 и  $Na_2SO_4$  0,75. Время обработки 0,5—1,0 мин. После промывки производится хим. осаждение тонкого слоя  $Zn$  опусканием в водн. р-р состава (в г/л): а)  $Na$ пирофосфат 120,  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  30,  $NaF$  5,0 и  $Na_2CO_3$  5,0 рН 10,2—10,4.  $T$ -ра 71—88°, время 0,5—2 мин. со слабым перемешиванием или б)  $Na$ этилендиаминтетраацетат 225,  $ZnSO_4$  33,7,  $H_3BO_3$  45,  $t$ -ра 21—50°, время 0,5—3 мин. со слабым перемешиванием. Лучшие результаты получаются, когда деталь вынимается из ванны тотчас, как покрывается равномерным и сплошным слоем  $Zn$ . После хим. цинкования деталь промывается в холодной воде. Электроосаждение  $Zn$  осуществляется в электролите состава (в г/л):  $Zn$  30,  $NaCN$  52,  $NaOH$  90, блескообразующей добавки 0,26—2,1.  $T$ -ра 21—35° без перемешивания при  $D$  1,5—3,0  $a/dm^2$ . Блескообразующая добавка, в частности продукт конденсации, состоящий из смол моноэтаноламина, 1 моля  $H_2S$  и 1 моля ацетальдегида, дает очень блестящие  $Zn$ -осадки. Конц-ия компонентов может меняться в пределах состава (в г/л):  $Zn$  26,25—41,25,  $NaCN$  63—99,  $Na_2CO_3$  75—90. При конц-ии  $Zn > 41,25$  г/л осадки плохо сцепляются, при конц-ии  $Na_2CO_3 < 75$  г/л получают осадки худшего цвета и структуры и хуже работают аноды. Конц-ия  $NaCN$  определяется конц-ией  $Zn$  (наилучшее соотношение  $NaCN/Zn = 2,4$ ). Оптимальная толщина  $Zn$ -осадков 20  $\mu$  и  $\leq 25 \mu$ . Качество осажденных описанным способом  $Zn$ -осадков очень высокое. З. С.

**72360 П.** Электроосаждение никеля (Electrodeposition of nickel) [The Harshaw Chemical Co.]. Австрал. пат. 200741, 23.02.56

Способ электроосаждения  $Ni$ -покрытий отличается тем, что сначала на поверхность стали,  $Cu$  или латуни из водн. р-ра, содержащего в основном  $NiSO_4$ ,  $NiCl_2$ , буферную добавку и кумарин, наносится слой полублестящего  $Ni$  толщиной 12,7—37,9  $\mu$ , затем из водн. кисло-го р-ра, содержащего соединения из класса сульфонов и сульфамидов в кол-ве 0,2—15 г/л совместно с  $NiSO_4$ ,  $NiCl_2$ , буферной добавкой и кумарином, осаж-

дается слой блестящего  $Ni$  толщиной 2,54—12,7  $\mu$ . На поверхность блестящего  $Ni$  осаждается  $Cr$ . З. С.

**72361 П.** Защита железа и меди коррозионностойкими гальваническими покрытиями. Перрикоте (Protection électrolytique contre la corrosion des métaux ferreux et cuivreux par un alliage binaire a faible pourcentage d'argent. Perriaudet G. P.). Франц. пат. 1066772, 9.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 5647 (нем.)]

Патентуется коррозионностойкое гальванич. покрытие для  $Fe$  и  $Cu$ , состоящее из  $Zn$  или  $Cd$  с небольшим содержанием  $Ag$  и осаждающееся из цианистого электролита. Н. С.

**72362 П.** Электроосаждение металлического титана из водного раствора солей титана. Сато (チタン鹽の水溶液による金屬チタン電着法. 佐藤俊一) [株式會社科學研究所, 「カブスニカイカカクキョク」]. Япон. пат. 1707, 16.03.55

Патентуемый метод электроосаждения  $Ti$  заключается в следующем: в водн. щел. р-ре растворяют большое кол-во  $Ti$  и добавляют органич. в-ва, содержащие гидроксильную группу, и осаждают  $Ti$ . При проведении опытов автор в качестве катода использовал  $Cu$ -сплавину, а в качестве анода  $Pt$ . Электролит состоял из 70 г  $KOH$  (из расчета на 100  $cm^3 H_2O$ ) или же 150 г  $K_2CO_3$ , 2,5  $cm^3$  80%-ного р-ра глюконовой к-ты, 3 г миндальной к-ты, 10 г  $Ti(OH)_4$ , остальное  $H_2O$ .  $D_k = 27$   $ma/cm^2$ .

Через 4 часа на  $Cu$ -катоде площадью 15  $cm^2$  отложился блестящий слой металла весом 6,8 мг. В результате электронного анализа было установлено, что это металл  $Ti$ . В результате проведенных опытов было установлено, что в качестве органич. в-ва, содержащих гидроксильную группу, лучше всего применять глюконовую, миндальную, виннокаменную, лимонную и галлиевую к-ты. М. Г.

**72363 П.** Метод электроосаждения и состав электролита. Честер (Method of electroplating and electroplating compositions. Chester Allan E.) [Poore and Co.]. Канад. пат. 509744, 1.02.55

Способ электроосаждения  $Cu$ - $Zn$ -сплавов отличается составом электролита, содержащим, кроме цианидов  $Cu$  и  $Zn$ , некоторое кол-во продукта р-ции оксальдегида и амина, содержащего аминогруппы из класса первичных и вторичных аминогрупп, растворимый в воде радикал из группы радикалов окси-, карбокси- и сульфоновых соединений и их солей. Продукт этой р-ции растворим в водн. щел. р-ре рН  $\sim 12$  и характеризуется тем, что не образует синих  $Cu$ -комплексов в цианистом р-ре, содержащем цианид  $Cu^+$ . Кол-во продукта должно быть достаточно для увеличения блеска осадков  $Cu$ - $Zn$ . Указанный продукт может быть продуктом р-ции циклич. оксальдегида и растворимого в воде алифатич. амина, содержащего указанные выше группы и радикалы, или карбоциклич. амина, или алифатич. оксимиана. З. С.

**72364 П.** Процесс электроосаждения и состав электролита. Честер (Electroplating process and compositions. Chester Allan E.) [Poore and Co.]. Канад. пат. 509746, 1.02.55

Способ электроосаждения сплава  $Zn$ - $Cu$  из щел. цианистого электролита отличается тем, что электролит содержит дитиобиурет в кол-ве, достаточном для расширения интервала  $D$ , в котором осаждаются сплавы  $Zn$ - $Cu$ . Дитиобиурет можно ввести также совместно с альдонатом или глюконатом  $Zn$ . Весовое соотношение  $Zn$  и  $Cu$  в электролите находится в пределах 85—70 ч.  $Zn$  и 15—30 ч.  $Cu$ . З. С.

**72365 П.** Способ электроосаждения сплава кобальт-никель. Молин, Клайнхенс (Method of electroplating cobalt-nickel composition. Moline Walter E., Clinehens Richard M.) [The National Cash Register Co.]. Пат. США 2730491, 10.01.56

Описан способ электроосаждения осадков  $Co$ - $Ni$  с

высокими магнитными качествами толщиной 6,25—38  $\mu$  на немагнитную основу, отличающийся составом электролита, содержащим, кроме обычных компонентов хлоридной ванны, спец. добавки, повышающие магнитные характеристики осадков. Электролиз ведется током переменного направления, получающимся посредством спец. приспособления следующим образом. Один полюс переменного тока подается непосредственно на электрод в ванну, а 2-й на два полуволновых детектора (выпрямителя), соединенных параллельно и пропускающих ток в противоположных направлениях. Импедансы в ветвях I и II выпрямителей различны, что вызывает различие фаз осаждения и растворения, так что средняя фазовая плотность тока  $D$  осаждения  $D_0$  больше, чем средняя фазовая  $D$  растворения  $D_p$ , но не более, чем в 10 раз.  $D_0$  может меняться  $\sim 10$ —140  $a/dm^2$ ,  $D_p$  3,2—48  $a/dm^2$ . Так для электролиза можно получать и наложение переменного тока на постоянный. В качестве подкладки лучше всего применять фосфористую бронзу состава (в вес. %): Sn 3,5—5,80, P 0,03—0,35, максимум Cu, 0,01, максимум Pb 0,05 и максимум Zn 0,30, минимум Fe, Sn, Pb и Zn 99,50. Применение латуни требует предварительного электролиза постоянным током, иначе при анодном импульсе растворится Zn и на поверхности образуются пittingи. Состав электролита (в  $g/l$ ): Co в виде  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  25—75,  $Ni(NiCl_2 \cdot 6H_2O)$  10—75,  $H_2BO_3$  5—45,0, добавки 1—3, pH 1—5,5, т-ра 38—93°. В качестве добавок применяются  $\alpha$ -толуолсульфамид и  $\eta$ -толуолсульфамид или их смесь. Наилучшими магнитными свойствами обладает сплав, содержащий 80—85% Co, остальное Ni. Анод — сплав Co-Ni такого же состава. В электролит добавляется также смачивающая добавка Na-лаурилсульфат в кол-ве 0,002—0,003  $g/l$ . Остаточный магнетизм Co-Ni-осадков составляет 8700  $gс$  и коэрцитивная сила 230 э. З. С.

**72366 П.** Извлечение чистых металлов из их карбидов. (Extraction of pure metals to their carbides) [Norton Co.]. Австрал. пат. 164283, 4.08.55

Извлечение чистых металлов IV, V и VI групп из их карбидов производится электролизом расплава, состоящего из галогенида металла из группы Li, K, Na, Mg, Cd и Al или их смеси и карбида, изолированного от катода. З. С.

**72367 П.** Метод электролитического получения металлического титана. Уэйнер (Procédé de production de titane métallique par voie électrolytique. Wainier Eugène) [Horizons Titane Corp.]. Франц. пат. 1087968, 2.03.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 546 (франц.).]

Способ электролитич. получения металлич. Ti отличается тем, что в ванну из безводн. расплава в основном фторотитаната щел. металла (I) вводят тетрагалонд Ti (II) и производят электролитич. разложение II без разложения I. II вводится в ванну в кол-ве, достаточном для поддержания  $D_k$  50—500  $a/dm^2$ . Я. М.

См. также: Источники тока 71308. Электроосаждение металлов 71287, 71289. Электрохим. произ-ва 71290, 71293, 71295, 72170

## СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

**72368.** Физическая химия силикатов. Работы, опубликованные в 1954 году. Шрамке (Physikalische Chemie der Silikate. Schramke Eva), Keram. Z., 1955, 7, № 10, 514—518; № 12, 619—622 (нем.); Interceram, 1955, № 4, 27—29, 32—39 (англ.)

Обзор работ по исследованию стекла и керамики. Библ. 228 назв. Начало см. РЖХим, 1956, 26308. С. Т.

**72369.** Фазовые составы шпинелей, содержащих окислы железа. Часть III. Дальнейшие исследования систем Fe—Mg—O и Fe—Mg—Cr—O и некоторые общие соотношения в системе Fe—Mg—Cr—Al—O. Вудхаус, Уайт (Phase relationships of iron-oxide-containing spinels. Part III. Further investigations on the systems Fe—Mg—O and Fe—Mg—Cr—O, and general relationships in the system Fe—Mg—Cr—Al—O. Woodhouse D., White J.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, 54, № 6, 333—366 (англ.)

Системы Mg—Fe—O (I) и Mg—Fe—Cr—O (II) подвергались дальнейшему изучению. Для системы I установлено наличие значительной области твердых  $p$ -ров окислов железа в периклазе или магнезио-ферритной фазе, при этом при 1650° даже в окислительных условиях железо, растворенное в MgO, находится в виде FeO. В системе II изучен ряд смесей, содержащих 30%  $Cr_2O_3$ , и построена диаграмма фазовых составов. Кроме того, изучен ряд смесей этой системы с различными содержаниями MgO и  $Cr_2O_3$ . Эксперим. данные показывают зависимость состояния окислов железа, от  $P_{O_2}$  и содержаний MgO и  $Cr_2O_3$  при постоянной т-ре. В области шпинеле-периклазовых смесей содержание FeO в периклазовой фазе растет с увеличением MgO и уменьшением  $Cr_2O_3$ . Изучение р-ций диссоциации окислов железа в торговых сортах хромомагнезитовых огнеупоров при учете эквивалентности влияния  $Cr_2O_3$  и  $Al_2O_3$  позволило получить данные о растворимости окислов железа в этих огнеупорах и провести анализ в части изменений, сопутствующих диссоциации окислов железа. Часть II. см. РЖХим, 1956, 47720. И. К.

**72370.** Фазовые равновесия в системе BaO—TiO<sub>2</sub>. Рейз, Рой (Phase equilibria in the system BaO—TiO<sub>2</sub>. Rase D. E., Roy Rustum), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 3, 102—113 (англ.)

Исправление и дополнение к работе Стэттона (Statton W. O., J. Chem. Phys., 1951, 19, 33—40). Систему BaO—TiO<sub>2</sub> исследовали методами закалки, диффузионно-термич. анализа (ДТА) и ленточной печи на 20 различных смесях BaO + TiO<sub>2</sub>. Закалку проводили путем погружения образца смеси, нагретого в печи до заданной т-ры, в ванну с Hg, покрытой слоем  $CCl_4$ . До 1350° применяли ДТА, выше снимали кривые нагревания и охлаждения образцов. Ленточную печь с Pt-PtRh-лентой использовали для определения т-ры ликвидуса смесей. При выключении тока происходила закалка образца, за которой вели наблюдения бинокулярной лупой и оптич. пирометром. Полученные образцы (всего  $\sim 800$ ) исследовали с помощью поляризационного микроскопа и дифракции рентгеновских лучей. В системе обнаружено 5 соединений: 2BaO·TiO<sub>2</sub> (I), BaO·TiO<sub>2</sub> (II), BaO·2TiO<sub>2</sub> (III), BaO·3TiO<sub>2</sub> (IV), BaO·4TiO<sub>2</sub> (V). Из-за высокой т-ры плавления I ( $> 1860^\circ$ ) не удалось установить плавится ли I конгруэнтно. В интервале т-р 120—1460° стабильна куб. структура II; при 1460° происходит превращение II из куб. в гексагональную; каждая из структур обладает метастабильной устойчивостью в стабильной области другой. II плавится конгруэнтно при  $1680^\circ \pm 5^\circ$ . III стабильно в интервале т-р 1210—1322°, при 1322° плавится инкогруэнтно, разлагаясь на II + жидкость. IV плавится инкогруэнтно при 1357°, разлагаясь на V + жидкость. V плавится инкогруэнтно при 1428°, разлагаясь на TiO<sub>2</sub> + жидкость. В системе имеется 2 эвтектики: при 42 мол. % TiO<sub>2</sub> (т-ра 1563°) и при 68 мол. % TiO<sub>2</sub> (т-ра 1317°). Приведена диаграмма равновесия от 33 до 100 мол. % TiO<sub>2</sub>. Для получения монокристаллов II куб. структуры из расплава необходимо исходить из смеси с избытком TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>  $\sim$  55 мол. %). Кристаллы должны быть удалены из расплава при 1325—1350°, чтобы избежать загрязнения при кристал-



лизации эвтектики. С помощью такого способа могут быть получены кристаллы II размером  $1 \times 1$  см. Н. К. 72371. Равновесие фаз при температуре ликвидуса в системе  $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Муан, Осборн (Phase equilibria at liquidus temperatures in the system  $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Muan Arnull, Osborn E. F.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 4, 121—140 (англ.)

Даны т-ры ликвидуса для большого участка системы  $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Стандартный метод закалки был приспособлен к условиям контроля атмосферы с различным парц. давлением  $\text{O}_2$  (от 1 до  $10^{-8.9}$  атм). Кристаллич. фазы исследовались при помощи микроскопа и рентгеновских лучей. Оказалось, что пути кристаллизации зависят от условий опыта. Обсуждались 3 идеальных случая. Т. П.

72372. Несколько замечаний о роли «минерализаторов». Будников, Гинстлинг (Kilka uwag o badaniach nad «mineralizatorami». Budnikow P. P., Ginstling A. M.), Cement, Wapno, Gips, 1955, 11, № 4, 69—74 (польск.)

Даны теоретич. обобщения некоторых физ.-хим. процессов минералообразования в технологии силикатов и роли минерализаторов в этих прогрессах. S. Sommer

72373. Проблема пластичности керамического сырья. Часть III. Шпрингер (Zagadnienie plastycznosci ceramicznych surowcow ilastych (cz. III). Szprynger Jan), Szklo i ceram., 1954, 5, № 6, 123—126 (польск.)

Рассматривается влияние различных факторов на изменение пластичности глиняных масс: процессов, происходящих при высыхании, добавок отошителей, технологич. процессов и способов разжижения. Часть II, см. РЖХим, 1955, 16911. Е. С.

72374. Дальнейшие наблюдения над агрегацией каолинита. Грегг, Стивенс (Further observations on the aggregation of kaolinite. Gregg S. J., Stephens M. J.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 8, 414—418 (англ.)

В развитие уже опубликованной работы (РЖХим, 1954, 11412) для образцов, изготовленных из 6 фракций (0,5; 0,5—1; 1—2,5; 2,5—5; 5—10; 10—20  $\mu$ ) каолинов 3 различных месторождений определены: уд. поверхность (путем сорбции  $\text{N}_2$ ); об. вес в вакууме; уд. вес в  $\text{CCl}_4$ ; содержание (в %) взвешенных частиц после 5 сек. воздушной седиментации; гранулометрич. состав по данным ситового анализа. Произведено электрографич. исследование. Результаты подтвердили наличие 2 различных структур для каолинита в зависимости от размеров его частиц: «книжечки» для более грубых фракций и более слабо связанные агрегаты для тонких. Об. вес имеет миним. значение для фракций 1—2,5  $\mu$ . С. Л.

72375. Кварциты Овручского месторождения и их обогащение. Сماعيلский И. С., Огнеупоры, 1956, № 2, 59—65

72376. О структурно-механических свойствах паст лёссовидных суглинков и ангреновской глины. Еременко В. В., Докл. АН УзССР, 1956, № 1, 29—34 (рез. узб.)

С целью увеличения пластичности (П) лёссовидных суглинков месторождений Кадырья и Кой-Тепе (Узбекистан) было изучено влияние влажности и добавок высокопластичной ангреновской глины (в кол-ве 5—20%) и трех разновидностей поверхностноактивных в-в: 1) сульфитно-спиртовой барды, вводимой в кол-ве 0,05 и 0,1% сухого препарата от веса суглинка (С); 2) водн. вытяжки из мыльного корня плотностью 1,18 с плотным остатком 2,95% и содержанием сапонина 1,26% от веса вытяжки; в массу вводились 1 и 2% водн. вытяжки от веса С; 3) щел. вытяжки из гуза-пан, представляющего собой отходы произ-ва волокнистых плит;

вытяжку вводили в кол-ве 6,12 и 24% от веса С. При исследовании П в качестве структурно-технич. характеристики, определяющей П масс, принимали статич. предельное напряжение сдвига  $P_m$ . Определение  $P_m$  производили методом конич. пластометра по П. А. Ребиндеру. Установлены следующие эмпирич. зависимости: для С при влажности 21—32%  $P_m = 6,68/W \cdot 7,65 \cdot 10^{15} \text{ дн/см}^2$  и для ангреновской глины при влажности 34—52%  $P_m = 2,9/W \cdot 5,17 \cdot 10^{13} \text{ дн/см}^2$ , где  $W$  — влажность массы в %. Добавка ангреновской глины при одной и той же влажности повышает  $P_m$ . Вытяжка из мыльного корня и, в известной степени, сульфитно-спиртовой барда снижают  $P_m$  и не могут быть рекомендованы для улучшения формовочных свойств. Щел. вытяжка из гуза-пан повышает  $P_m$ , введение 24% щел. вытяжки равноценно добавке 8—10% ангреновской глины. Дано теоретич. объяснение изученным явлениям. В. З.

72377. Изучение структур микрогерметического стекла и стеклообразного  $\text{B}_2\text{O}_3$  методом низкотемпературной теплоемкости. Тарасов В. В., Строганов Е. Ф., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 26—33

Измерена теплоемкость натриевых боросиликатных стекол состава (в%):  $\text{Na}_2\text{O}$  4,  $\text{B}_2\text{O}_3$  26,  $\text{SiO}_2$  70 при т-рах 65,8—167,6° К. На основе анализа кривой теплоемкости таких стекол методом квантовой теории теплоемкости установлена аддитивность величины теплоемкости исследованного стекла при указанных т-рах по отношению к составляющим его фазам  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а также автономных вибраторов  $\text{Na}^+$ , что подтверждает микрогерметическое строение натриевых боросиликатных стекол. Измерена теплоемкость стеклообразного борного ангидрида в интервале т-р 68,6—169,4° К. На основе анализа кривой теплоемкости стеклообразного борного ангидрида установлена возможность его цепного строения и выдвинуто предположение о структуре  $\text{B}_2\text{O}_3$ -цепи, аналогичной структуре орторомбич. модификации  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (валентинита). А. Б.

72378. Наличие в структуре стекла определенных химических соединений. Зак А. Ф. В сб.: Строение стекла. М.—Л., АН СССР, 1955, 185—186

В обычных массивных стеклах трудно выделить отдельные компоненты путем хим. обработки вследствие образования поверхностного защитного слоя, который резко тормозит выщелачивание. Только щел. боросиликатные стекла, хорошо растворяются с образованием пористого кварцевого скелета. Применяя тонкие стеклянные нити удается растворять стекла и других составов с образованием пористого остатка. В воде тонкие нити из простейших щел. силикатов растворялись с получением в остатке пористого волокна, состоящего почти из одного кремнезема (99%  $\text{SiO}_2$ ). Аналогичные результаты получены при растворении волокна стекла сложного состава. Эти опыты автор рассматривает как доказательство наличия отдельных соединений не только для щелочно-силикатных стекол, но и для волокна сложного состава. Молекулярная структура волокна и массивного стекла идентична, но волокно вытягивается с большой скоростью и в нем в большей степени фиксируется структура жидкой стекломассы, что подтверждается меньшей плотностью волокна, чем массивного стекла. Однако при выщелачивании волокна показана его сложная структура и наличие в нем различных соединений. Это позволяет предполагать, что уже в жидкой стекломассе имеется некоторая ориентация молекул. Кол-во свободного кремнезема, образующего скелет стекла, оказывает влияние на механич. свойства волокна. С увеличением свободного кремнезема от 0 до 40% прочность волокна увеличивается от 100 до 173  $\text{кг/мм}^2$ . Автор считает, что только к кварцевому стеклу применимо представление непрерывной сетки

тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . С усложнением состава стекла такое строение соответствует только избыточному кремнезему.

**72379. Метод определения модуля Юнга и максимальной деформации образцов стекла при разрушении.** Китайгородский И. И., Кешишян Т. Н., Бережной А. И., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 39—44

Кино съемкой быстро вращающейся стрелки индикатора определяется модуль Юнга и максим. деформация стеклянных образцов. Преимущество метода в том, что избегается влияние предыдущих нагрузок, неизбежное при ступенчатом нагружении. Полученные опытным путем кинограммы показали прямолинейную зависимость деформации от нагрузки вплоть до момента разрушения стеклянных образцов. Предел прочности листового стекла при изгибе  $\sigma$  был равен  $800 \text{ кг/см}^2$ , величина максим. деформации при разрушении  $F$  оказалась равной  $0,4115 \text{ мм}$ , модуль Юнга  $E$   $6895 \text{ кг/см}^2$  и отношение  $\sigma/0,1 E$  получено равным  $0,011$ .

**72380. Исследование и испытание стекол.** Ленерт (Untersuchung und Prüfung von Gläsern. Lehnert L. H.), Arch. techn. Messen, 1955, № 230, 65—66 (нем.)

Краткое изложение методов определения свойств стекол: вязкости, напряжений, термич. расширения, плотности, показателя преломления, термостойкости. Библ. 14 назв.

**72381. О температурной зависимости вязкости расплавленного стекла.** Квинке (Zur Kenntnis des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens von Glasschmelzen. Quincke Joachim Ernst), Z. Elektrochem., 1953, 57, № 8, 715—720 (нем.)

Изучалась зависимость вязкости расплавленного стекла от  $t$ -ры у различных изделий из стеклянного волокна. При измерении вязкости получены два типа плавов стеклянного волокна. Один тип дает постоянную повышение вязкости при понижении температуры, при другом наблюдается расстекловывание. Опытами установлено, что образование нити при высокой вязкости расплава и большая скорость выхода образуемой нити возможны лишь при определенной скорости ее охлаждения. При вытягивании нити и сопровождающем его быстрым охлаждением вязкость в краевой зоне повышается, что препятствует обрыву нити.

**72382. Микротвердость кронгласа и листового стекла в исходном и предварительном напряженном состоянии.** Гродзинский (Die Mikrohärtigkeit von Kronglas und Tafelglas im ursprünglichen und vorgespannten Zustand. Grodzinski Paul), Glastechn. Ber., 1955, 28, № 2, 58 (нем.)

Исследовались предварительно напряженные образцы кронгласа и листового стекла, в то время как другие образцы этих стекол оставались в исходном состоянии. Микротвердость стекол определялась на приборе Бергмана при нагрузках на шарики 50, 100 и 200 г. В одном случае опыты проводились с очищ. поверхностью стекла, в другом с поверхностью, покрытой тонким слоем сажи. Эти опыты, проведенные на чувствительном приборе, подтвердили, что при нагрузках  $> 200 \text{ г}$  предварительно напряженное стекло обладает меньшей микротвердостью, чем исходное стекло. Получены новые данные, которые показывают, что кривые твердости пересекаются при нагрузках  $< 200 \text{ г}$ . Это до настоящего времени не наблюдалось у материалов, подвергающихся термич. обработке. См. также РЖХим., 1956, 47748.

**72383. О листовом стекле.** II. Херфурт (Wissenswertes vom Flachglas (2) Herfurth O. R.), Neue Glaszeitung, 1953, 6, № 17, 265—266 (нем.)

Рассмотрены способы получения различных стекол: толстых и крупногабаритных (литье, непрерывный прокат); гнутых стекол, механич. прочных (триплекс, ста-

линит). Возможность широкого использования стекла в строительстве, в частности, спец. видов стекол (молочного, увиолевого и др.). Предыдущее сообщение I см. РЖХим, 1956, 47751.

**72384. Технологический процесс производства листового стекла.** Эванс (The flow of plate glass. Evans Ron), Kansas Engr, 1955, 40, № 4, 25—27, 56 (англ.) Кратко описаны отдельные стадии произ-ва полированного листового стекла непрерывного проката, начиная от разработки сырья и кончая технич. контролем готовой продукции, а также технология стекла триплекс, закалка и моллирование стекол для автомобильной пром-сти.

**72385. О выборе оптимального состава оконного стекла.** Гольденберг Л. Г., Поллак В. В. (Wybór najodpowiedniejszego chemicznego składu szkła okiennego. Goldenberg L. G., Polliak W. W.), Szkło i ceram., 1956, 7, № 5, 137—140 (польск.) Перев. См. РЖХим, 1956, 40286.

**72386. Производство оконного стекла.** Фогель (Wie wird unser Fensterglas hergestellt? Vogel J. E.), Lab.-Praxis, 1956, 8, № 2, 20—22 (нем.)

Краткое описание трех современных способов производства оконного стекла: Фурко, Либбей-Оуэнса (Колберна) и Питтсбургского.

**72387. Измерения температуры форм для формирования полей стеклянных изделий.** Часть I. Трир (Temperature measurements in glass moulds. Trier Wolfgang), Glass, 1956, 33, № 3, 113—118 (англ.)

Были определены  $t$ -ры на рабочей поверхности и в других точках чугунных форм для произ-ва бутылок емк.  $0,5 \text{ л}$  на трех машинах: 1) полуавтомате (II) Schiller и вакуумной машине Roigant-B при белом стекле состава (в %):  $\text{SiO}_2$  72,64,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,07,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,33,  $\text{CaO}$  7,86,  $\text{MgO}$  1,90,  $\text{SO}_3$  0,33,  $\text{R}_2\text{O}$  15,87; 2) на II при зеленом стекле состава (в %):  $\text{SiO}_2$  64,53,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,67,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4,80,  $\text{MnO}$  1,54,  $\text{CaO}$  8,13,  $\text{MgO}$  2,63,  $\text{R}_2\text{O}$  16,43; 3) на машине с питателем IS при зеленом стекле состава (в %):  $\text{SiO}_2$  68,20,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,4,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,7,  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  1,4,  $\text{CaO}$  10,4,  $\text{MgO}$  0,4,  $\text{BaO}$  0,7,  $\text{R}_2\text{O}$  14,5. Уд. вес чугуна форм 6,93, коэфф. теплопроводности при  $600^\circ \text{C}$   $33 \text{ ккал/м час град}$ . При исследовании измеряли  $t$ -ры на рабочей поверхности, снаружи и в середине формы при помощи контактных Pt-PtRh-термопар; приводится описание методов их заделки. Калориметрически измеряли  $t$ -ру стекла до введения в форму и  $t$ -ру бутылок при выемке из форм. Запись кривых время— $t$ -ра осуществляли при помощи регистрирующего зеркального гальванометра системы Luminous Point Line-Recorder с точностью  $\pm 2\%$ .

**72388. Производство очковых стекол.** Хоровиц. Начало, I, II, III, IV, V, VI, оконч. (Die Herstellung von Brillenoptik. I, II, III, IV, V, VI. Horowitz J.), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1954, 87, № 1, 3—5; № 2, 30—35; № 3, 50—52; № 4, 77—79; № 5, 101—104; № 6, 126—128; № 7, 149—151; № 8, 170—173 (нем.)

I. Дано схематич. описание устройства человеческого глаза и его недостатков (близорукость, дальзорукость, старческое зрение, астигматизм). Показаны способы улучшения зрения при помощи оптич. стекол различных систем.

II. При производстве стекол для очков раньше использовалось обычное зеркальное стекло. В большинстве европейских стран и в США для этих стекол применяется спец. оптич. стекло без свилей и пузырей. В произ-ве стекол для очков применяется кронглас и спец. бесцветное стекло толщиной  $\sim 9,5 \text{ мм}$ , содержащее (в %):  $\text{SiO}_2 \sim 70$ ,  $\text{CaO}$  11—13,  $\text{Na}_2\text{O}$  14—16 с небольшим кол-вом окисей K, V, Sb и As. Коэфф. преломления 1,524—1,527.

III. Различные виды защитных очков изготавливаются

из цветных стекол. Приведены кривые пропускания цветных стекол для различной длины волны. Дано краткое описание отдельных операций изготовления прессовок и заготовок для очковых стекол, а также процессов шлифовки и полировки сферич. поверхностей.

IV. Описываются способ и машины для получения торич. поверхностей, шлифовка и полировка торич. поверхностей при получении очковых стекол.

V, VI. Описываются способы и оборудование для произ-ва и контроля оптич. стекол: машина для изготовления бифокальных стекол из одного куска с видимой и невидимой линией раздела между частями для ближнего и дальнего видения; главные стадии рабочих процессов изготовления этих стекол с вплавленной частью для ближнего видения; аппарат для центрирования оптич. стекол с приспособлением для маркировки оптич. центра сферич. стекол и оптич. осей цилиндрич. и торических стекол; контрольные приборы для определения преломляющей силы и радиусов кривизны стекол; приспособления для подбора и вставки стекол в оправы; машины для отрезки стекол различной формы, их сверления и факетировки. Спец. раздел посвящен вопросам произ-ва очковых органич. стекол и описанию их свойств. Приложен обширный перечень книг, статей и патентов по вопросам произ-ва и применения очковых стекол. Библ. 60 назв. С. И.

72389. Автоматизация производства бутылок. Скотт, Брамлетт (Reduction of «culet» pays dividends. Scott Roger F., Bramlett William P.), Instrumentation, 1955, 7, № 6, 4—8 (англ.).

Автоматизирована ф-ка, производящая бутылки. Уровень стекла в плавильной ванне измеряется электродным шупом, который, следя за уровнем, непрерывно движется вверх и вниз при помощи мотора. Уровень регистрируется электронным потенциометром со шкалой  $\pm 25$  мм и регулируется автоматически с точностью  $\pm 0,25$  мм. Для поддержания определенного соотношения воздух — топливо заданные значения регуляторов расхода воздуха и топлива переставляются одновременно с одной панели ручного управления. Для обеспечения полноты сгорания предполагается в дальнейшем установка автоматич. газоанализатора для определения содержания  $O_2$  в топочных газах. Наличие в газах  $SiO$  вызывает брак стекла. Автоматически регулируется также давление в печи пневматич. регулятором со шкалой от  $-1,25$  до  $+0,37$  мм вод. ст. Пневматич. сигнал от регулятора преобразуется в электрич. при помощи 4 электропневматич. реле. Регулирование 5-позиционное. При малых отклонениях давления мотор заслонки включается через прерыватель, а при дальнейшем изменении — непосредственно. Т-ра стекла перед подачей в формовочную машину измеряется радиационным пирометром и поддерживается постоянной при помощи пневматич. регулятора и мембранного клапана, управляющего подачей охлаждающего воздуха или природного газа. Температура в зоне отжига готовых бутылок контролируется термопарами и милливольтметром. Т-ра обжига декоративных покрытий бутылок регулируется тремя 2-позиционными регуляторами с помощью соленоидных клапанов. Автоматизация повысила качество продукции и производительность з-да. И. И.

72390. Стекловолокно. Текстильные нити из стекла. Кох (Man-made fiber data sheets. Glass fibers: textile glass filaments. Koch Paul A.), Mod. Text. Mag., 1955, 36, № 3, 37, 38, 40, 42, 87, 98 (англ.).

Рассмотрены методы произ-ва и свойства стекловолокна и изделия из стекловолокна, выпускаемые европейскими и американскими фирмами. Приведены хим. состав и физ. свойства стекловолокон, применяемых в различных отраслях техники. Указываются следующие области применения изделий из стекловолокна: 1) электроизоляционные материалы; 2) невоспламеняемые,

устойчивые к гниению звуко- и теплоизоляционные строительные материалы, фильтры для пыли и дыма, покровные и декоративные материалы для кораблей, аэропланов, театров, радиостудий и др.; 3) фильтровальные ткани и защитные покрытия для хим. пром-сти. Библ. 90 назв. См. также РЖХим, 1956, 24134, 52795.

А. Р.  
72391. Дискуссия по статье: «О стойкости стеклянного волокна к старению». Теполь (Die Alterungsbeständigkeit von Glasfasern. Tepohl), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, 88, № 19, 421—422 (нем.).

Толщина разложившегося при выветривании поверхностного слоя составляет  $\leq 0,1$  м для стекла с хорошей и средней устойчивостью и до 1 м — для высокощелочных стекол. Выветривание является сложным процессом, зависящим не только от свойства стекла, но также от влажности воздуха и т-ры; щелочь, остающаяся на поверхности стекла, ускоряет процесс разложения. В целях уменьшения выветривания следует применять стекла с малым содержанием щелочей и предохранять их, по возможности, от воздействия влаги. Для определения хим. устойчивости стекловолокна выщелачивают навеску пробы в дистилл. воде в течение 3 час. при  $80^\circ$  и титруют растворившуюся щелочь 0,01 н.  $HCl$  с метилортом в качестве индикатора; полученное при этом кол-во  $Na_2O$  на  $100$  см<sup>2</sup> поверхности пробы соответствует определенному гидролитич. классу по Миллиусу. См. также РЖХим, 1956, 43935.

С. И.  
72392. Влияние газовой среды на варку стекла. Фандерлик (Vliv atmosféry pece na tavení skla. Fanderlik Milota), Sklář a keramik, 1955, 5, № 9, 199—202 (чеш.).

Обобщая опыт варки стекол в ваннах и горшковых печах, автор пришел к выводу, что процесс осветления и гомогенизации стекла протекает лучше в восстановительной среде. По окончании процесса осветления в печи желательна сильно окислительная среда, так как восстановительная атмосфера в стадии расплава способствует повторному образованию лузьяков. При варке свинцовых стекол с содержанием  $PbO$  30% окислительная среда в печи вызывает на поверхности стекла кристаллизацию  $SiO_2$  в виде кристобалита. Д. Ш.

72393. О расслоении шихты. Штанге, Шелинский (Zur Frage der Entmischung des Glasrohstoffgemenges durch Bewegung Slange Erika, Schelinski Siegfried), Silikattechnik, 1955, 6, № 11, 461—468 (нем.).

Цель данной работы — определить условия и степень расслоения шихты (III) для усовершенствования процессов ее подготовки, транспортировки и загрузки. Расслоение III может происходить в воздухе или при падении на какую-либо твердую поверхность, от которой отскакивает значительная часть зерен песка, при этом практически расслаивается очень незначительная часть III. Когда происходит вытекание III наподобие жидкости или сотрясение ее, то несмотря на различие в уд. весе отдельных сырьевых материалов III, не происходит никакого разделения их, вследствие большого сопротивления трению. Расслоение III наблюдается в незначительной степени на поверхности раздела. Подчеркивается, что однородность III не зависит от поверхностных явлений. Смесь из мелкозернистых материалов не расслаивается так легко, как смесь из крупнозернистых материалов. Внутреннее трение возрастает с увеличением кол-ва измельченного материала, поэтому тяжелая гранулированная сода несколько больше расслаивается, чем измельченная. Лабор. опыты и наблюдения, проведенные на различных стекловых з-дах, показали, что причины неоднородности состава III следует искать в процессе ее приготовления. Установлено, что при использовании просушенного песка не происходит



никакого расслоения III. Для получения однородной III нет надобности в брикетировании или гранулировании ее.

72394. Изучение опыта работы машин ВВС на высоких скоростях на Бытошевском и Чагодощенском стекольных заводах. Орлова М. П., Сесорова В. Н., Тыкачинский И. Д., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла 1956, № 36, 82—94

Приводятся результаты изучения работы машин ВВС на высоких скоростях и опыта мастеров Бытошевского и Чагодощенского стекольных заводов. Успехи указанных заводов основаны на подборе требуемых технологич. условий при соблюдении всех факторов, обеспечивающих достижение высоких скоростей. Важнейшим из этих факторов явился на Бытошевском 3-де рациональный хим. состав стекломассы (в %):  $\text{SiO}_2$  72,1,  $\text{R}_2\text{O}_3$  1,6,  $\text{CaO}$  7,0,  $\text{MgO}$  4,0,  $\text{Na}_2\text{O}$  15,0,  $\text{SO}_3$  0,3. Введение окиси калия с содо-поташной смесью в стекло Чагодощенского 3-да значительно повысило вязкость стекломассы в интервале т-р формования и тем самым способствовало увеличению скоростей вытягивания ленты стекла. Кроме того, окись калия снижает кристаллизационную способность стекла. Зарухание бортов ленты стекла резко снизилось, а период работы машин без обновления ленты удлинился.

72395. Применение кварцевых блоков в стекольной промышленности. Прыл (Použití křemenných bloků ve sklářství. Pryl Karel), Sklář a keramik, 1956, 6, № 5, 100—103 (чеш.)

Применение кварцевых блоков оправдывает себя при плавке различных спец. стекол, в частности, с повышенным содержанием щелочей. Недостатки: неоднородность структуры блоков, наличие в них пузырей, а также дороговизна.

72396. Контроль качества в стекольной промышленности. Маджумдер (Quality control in the glass industry. Majumder B. L.), Indian Ceram., 1956, 2, № 10, 312—318 (англ.)

72397. Алюминиевые отражающие пленки на стеклах и пластиках. Часть I, II. Бейтсон (Aluminium reflecting films applied to glass and plastics. Part I, II. Bateson S.), Vacuum, 1953, 2, № 4, 365—376; 1954, 3, № 1, 35—42 (англ.; рез. франц.)

Дано подробное описание процесса нанесения в вакууме пленки алюминия на пластики, а также предварительного и последующего покрытия лаком алюминированной поверхности.

72398. Растворимость свинцовых глазурей. IV. Исследование основных химических методов определения свинца. Беннетт, Вон. V. Химические факторы, влияющие на определения растворимости. Беннетт (The solubility of lead glazes. IV. Investigation of certain chemical methods of lead determination. Bennett H., Vaughan F. V., Chemical factors affecting solubility determinations. Bennett H.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1953, 52, № 10, 578—587; 1954, 53, № 3, 203—217 (англ.)

IV. Приводятся различные методы определения растворимости Pb воздействием HCl на свинцовую фритту. Сравниваются точность определения Pb методами: сульфидно-сульфатным, хроматным объемным, хроматным весовым. Исследуется влияние присутствующих в составе фритты окислов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  на точность определения Pb в растворе.

V. Описываются детали метода определения растворимости Pb путем осаждения его в качестве сульфида, следующего за осаждением как хромата. Сульфидно-хроматный метод является преимущественным при определении Pb в глазурях, содержащих элементы, частично выпадающие вместе с хроматом Pb. Он является более быстрым, чем сульфидно-сульфатный метод и

устраняет интерферирующие элементы. При применении прямого хроматного метода главной причиной загрязнения осадка является кремнезем, осаждающийся в виде геля, и вместе с ним осаждаются также малые кол-ва Al, Fe и Ti. Когда в глазури присутствует в растворимой форме Ba, вместе с хроматом Pb выпадает и хромат Ba.

Часть III. См. Trans. Brit. Ceram. Soc., 1951, 50, 249—256.

72399. Развитие прозрачных бесвинцовых борных глазурей на SK 05a до 03a. I, II, III. Цильке (Entwicklung transparenter, bleifreier Borglasuren für SK 05a bis 03a. I, II, III. Zielke Gottfried), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, 88, № 21, 475—477, № 22, 493—495, № 23, 514—516 (нем.)

I. Опыты проводились на керамич. черепке, содержащем CaO. Массы имели состав (в %): глины различные 88, известняк 7, измельченный черепок 5. Исходная кальцийборатная глазурь имела состав (в вес ч.): каолин 36,24, кварц 67,53, борат кальция (содержащего  $6\text{H}_2\text{O}$ ) 234,00, что отвечает мол. ф-ле:  $1,00 \text{CaO} \cdot 0,14 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,40 \text{SiO}_2 / 1,00 \text{B}_2\text{O}_3$ . Эта глазурь не расплавлялась полностью при  $1020^\circ$ , была замутнена нерастворившимся кварцем и содержала газовые пузырьки. Опыты с изменяющимся соотношением каолина, кварца и  $\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$  в исходной глазури проводились в промышленной печи при  $1040^\circ$ . Установлено, что повышение в глазури глинозема до 0,25 мол. ведет к повышению прозрачности. В пределах от 0,25 мол. до 0,5 мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получались прозрачные глазури. С повышением  $\text{SiO}_2$  глазурь становится замутненной и при 4,0 мол.  $\text{SiO}_2$  на поверхности остается нерастворившийся кварц. Наиболее благоприятные соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  лежат в пределах 1 : 3 до 1 : 5.

II. Изучалось влияние отдельных добавок на прозрачность и другие свойства исходной глазури состава: 1  $\text{CaO}$ , 0,41  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,3  $\text{SiO}_2$ , 1,0  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Ввод К-полевого шпата на замену CaO в кол-вах 0,10—0,3 показывает увеличивающуюся тенденцию глазури к образованию газовых пузырьков; с 0,25  $\text{K}_2\text{O}$  отмечаются островки нерастворившегося кварца. Растрескивания и других дефектов не наблюдается. К + Na полевой шпат в тех же кол-вах также не дает растрескивания, но с 0,075  $\text{Na}_2\text{O}$  быстро растет замутнение от  $\text{B}_2\text{O}_3$ . На полевой шпат в тех же кол-вах показывает все увеличивающуюся склонность к растрескиванию глазури и замутнению. ZnO 0,10—0,5 моля дает жидкую, без пузырьков, прозрачную, не растрескивающуюся глазурь.  $\text{ZnCO}_3$  показывает аналогичное с ZnO действие, но является более дорогим материалом.  $\text{AlF}_3$  дает много пузырьков в глазури и сборку при прозрачности и отсутствии трещин.  $\text{Na}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$  дает аналогичную картину.  $3\text{Na}_2\text{Al}_2 \cdot 6\text{F}_2$  вызывает повышение коэфф. расширения и матовость глазури. Флюсующее действие  $\text{MgCO}_3$  меньше, чем ZnO, но больше, чем  $\text{BaCO}_3$ .  $\text{CaCO}_3$  дает меньшую склонность глазури к образованию матовости, чем BaO, MgO и CaO. (Ca, Mg)  $\text{CO}_3$  по малой склонности к образованию матовости и дешевизне является особо пригодной добавкой в означенные глазури.

III. Разбирается ряд составов глазурей, в которых с целью снижения содержания газовых пузырьков за счет бората кальция увеличивается содержание калиевого полевого шпата, ZnO и доломита. Поверхность большинства глазурей была волнистой с маленькими пузырьками. Этот недостаток устранялся одним из следующих мероприятий: более длительным помолом в шаровой мельнице, двухразовым обжигом в туннельной печи или выдержкой свыше одного часа при конечной т-ре обжига  $1040^\circ$ . Рекомендуются в качестве оптимальной глазури следующий состав (в %): борат кальция 95,90, ZnO 17,08, калиевый полевой шпат 145,13, доломит 11,06, каолин 36,24. Эта глазурь раз-

малывается в шаровой мельнице в течение 6 час. и требует двойного кол-ва воды, так как Са и В жадно поглощают воду. Среди других глазурей состав этой глазури является оптимальным для развития как подглазурных, так и надглазурных красок. Она хорошо держится на богатых кварцем массах и дает растрескивание на массах, обогащенных глиноземом. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 26382. С. Т.

**72400.** Замечания по статье: Керстан «Белые глухие керамические глазури» (Bemerkungen zu der Veröffentlichung von W. Kerstan: «Die Weißbrüfung keramischer Glasuren»), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, 32, № 12, 390—391 (нем.)

Излагаются замечания фирмы S. A. Faïencerie de Keramis, La Louvière к указанной статье Керстана, сводящиеся к тому, что глушение фаянсовых и майоликовых глазурей окисью олова в отношении белизны, эластичности и прочности значительно эффективнее глушения окисью циркония и что пониженная стоимость цирконовых глазурей по сравнению с оловянными за счет снижения их качества не может считаться достижением в области глушения глазурей. См. РЖХим, 1956, 43938. С. Т.

**72401.** Определение по обожженным образцам блеска глазурей. Врис (Ascertaining the gloss point of glazes from firing tests. Vries R. W. P. de), Ceramic Age, 1956, 67, № 2, 32—35 (англ.)

Приблизительным методом определения блеска при нагревании может служить непосредственная констатация его возникновения через смотровое окно в печи. Описывается спец. печь и контрольная аппаратура, отмечающая т-ру и с помощью фотозлемента возникновение блеска. Этим прибором отмечают периодич. (в процессе обжига глазури) колебания блеска, вызванные образованиями различных кристаллич. фаз и их последующим растворением. С. Т.

**72402.** Количественное определение глашащих кристаллов в титановых эмалях при помощи рентгеновского спектрометра. Кауан (Quantitative study of the opacifying crystals in titania enamels using the X-ray spectrometer. Cowan Robert E.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 2, 53—56 (англ.)

Определялись кол-ва кристаллич. анатаза, рутила и кварца в исходной эмали состава (в %):  $\text{SiO}_2$  40,  $\text{TiO}_2$  20,0,  $\text{Na}_2\text{O}$  7,0,  $\text{K}_2\text{O}$  11,0,  $\text{B}_2\text{O}_3$  14,0,  $\text{F}_2$  8,0,  $\text{Li}_2\text{O}$  1,0, и при добавках к основной эмали  $\text{MgO}$  1 и 3 или  $\text{P}_2\text{O}_5$  4 в зависимости от т-ры и времени обжига. Эмали наносились на металлич. пластинки, покрытые грунтом, и обжигались при 704, 760 и 816°. Измерялась интенсивность дифракционного пучка, отраженного от поверхности обожженной пластинки. При обжиге эмали в виде кристаллов выделяется  $\sim 1/2$  всей введенной  $\text{TiO}_2$ . С повышением т-ры обжига кол-во анатаза уменьшается, а кол-во рутила растет. При введении  $\text{MgO}$  кристаллизуется  $\text{SiO}_2$ , этим объясняется уменьшение блеска эмали, причем кол-во анатаза не меняется. Введение  $\text{P}_2\text{O}_5$  не повышает относительного кол-ва анатаза, но, повидимому, способствует выделению кристаллов, которые благоприятно сказываются на белизне эмали. М. С.

**72403.** Исследование погружения никеля методом радиоактивных изотопов. Ричмонд, Киркпатрик, Гаррисон (A radioisotope study of the nickel dip. Richmond Joseph C., Kirkpatrick Harry B., Harrison William N.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 2, 39—46 (англ.)

Исследовалось распределение Ni и Co на поверхности стали, на границе сталь—эмаль в эмалевом слое. Для измерения интенсивности излучения использовался радиографич. метод, для счета импульсов Г.-М. счетчик. Изотоп  $\text{Ni}^{63}$  в виде  $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  вводился в р-р  $\text{Co}^{60}$  в виде  $\text{CoO}$  в эмалевую шихту. Установлено,

что толщина слоя Ni зависит от подготовки поверхности металла. После пескоструйной обработки поверхности слой получается более ровный и более толстый, чем после травления. В трещинах и царапинах откладывается больше Ni, чем на гладкой поверхности. При обжиге грунтовых эмалей как содержащих Co, так и не содержащих его, Ni остается на границе металл—эмаль, не окисляясь и не растворяясь в эмали. М. С.

**72404.** Прогары и «медные головки». Хадвигер (Fliegenstippen und Kupferköpfe. Hadwiger Hans), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 4, 126—128 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются дефекты, появляющиеся при обжиге грунтовых эмалей, известные под названиями «медных головок» и прогаров. Их появление объясняется местным пересыщением грунта окислами Fe, которые либо вызывают ошлакование эмали и выделяются на ее поверхности в виде гематита («медные головки»), либо дают прогары в виде темных углублений. Указаны причины образования дефектов: загрязнение поверхности металла солями Fe или остатками от травления, пониженная способность грунта растворять окислы Fe, нарушение технологич. режима и др. Рекомендуются способы предупреждения дефектов. М. С.

**72405.** Применение колориметров для определения цвета эмалей. Джонсон (Application of colorimeters to enamel color problems. Johnson Gordon H.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, 34, № 11, 362—367 (англ.)

Излагаются основы спектрофотометрии и фотометрии, даны основные принципы устройства трехцветного колориметра. Описываются промышленные приборы такого типа. Приводятся примеры применения колориметра для подбора и контроля цвета окрашенных и белых эмалей. М. С.

**72406.** Жарозащитные покрытия металлов в зарубежной энергетике. Чернышев В. В., Теплоэнергетика, 1956, № 2, 54—55

Рассмотрены покрытия, не диффундирующие в основной металл, а лишь создающие преграду между ним и окружающей атмосферой. Такими покрытиями являются жароупорная эмаль и керметы. Жароупорная эмаль не размягчается до 1000°, состоит в основном из тонкоизмельченных окислов Al и Cr, скрепленных стекловидной связкой. Толщина покрытия (0,02—0,03 мм) достаточна как для защиты от окисления, так и позволяет изгибать металл без повреждения защитного слоя. Керметы изготавливаются методами порошковой металлургии и могут применяться как для жаропрочных покрытий, так и самостоятельно для изготовления деталей; они устойчивы против окисления и сохраняют свою прочность при 1000—1300°. Основными керамич. составляющими керметов являются окислы, бориды, нитриды, силициды и т. п.; в качестве металлич. составляющей (связки) применяют чаще Ni, Co, Cr или их сплавы. Приведены составы некоторых покрытий. Так, состав из 77% Cr и 23% окиси Al устойчив против окисления до 1200°, а в неокисляющих продуктах сгорания не теряет своей прочности до 1700°. Рассмотрены методы нанесения покрытий и их применение в ракетной технике, атомных установках, в случаях необходимости ослабления теплового и радиоактивного излучения и т. п. А. Ч.

**72407.** Применение керамических растворов для эмалирования. Брадстрит (Solution ceramics for enameling. Bradstreet S. W.), Ceramic Age, 1955, 66, № 6, 24, 27 (англ.)

Обсуждается возможность применения огнеупорных окислов в качестве грунтового покрытия для стали. На поверхность стали наносится тонкая пленка (П) окислов Cr, Al, Ca или Zr. Для этого водн. р-р нитрата металла распрыскивается над поверхностью стали, нагре-

той до 360°, при этом нитрат разлагается с образованием тонкой П окисла на стали. П прочно держится на стали и может давать хорошее сцепление с покровной эмалью. Применение П в качестве грунта устранит операции травления, обжига грунта и может быть рекомендовано при эмалировании плоских деталей, рефлекторов и т. п.

**72408.** Сухой способ эмалирования изделий. (Dry process enameling of plumbing fixtures.—), Ceramic Ind., 1956, 66, № 2, 52—53 (англ.)

Описан технологич. процесс эмалирования чугунных водопроводных раковин. Грунтовый шликер наносится пульверизацией. Покровная эмаль напудривается на горячее изделие. Обжиг производится при 900° в нефтяных печах. Весь процесс обжига изделий (грунта и двух слоев покровной эмали) продолжается 24 мин.

**72409.** Эмалирование стали одним слоем белой эмали. Петцольд (Die Einschicht-Weißemailierung direkt auf Stahl. Petzold Armin), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 4, 113—116 (нем.; рез. англ. франц.)

Хорошая заглушенность титановых эмалей позволяет наносить их без грунта как на спец. легированные стали, так и на обычную эмалировочную сталь. Особое значение приобретают подготовка поверхности металла и условия обжига эмали. Поверхность металла должна быть тщательно очищена, разрыхлена путем обработки в р-рах тиосульфата и сульфида Fe. Необходима никелевая обработка. При обжиге на границе металл—эмаль идут окислительно-восстановительные р-ции; т-ра и время обжига влияют на кол-во и растворимость в эмали окислов Fe, на соотношение между анатазом, рутилом и титанатом Fe.

**72410.** Керамические покрытия, применяемые при высоких температурах. Зик (Ceramic coatings for use at high temperatures. Zick B.), Metal Finish., 1956, 2, № 14, 51—54, 60 (англ.)

**72411.** Современное состояние керамической промышленности и исследований в области керамики в Китае. Сэки (最近の中國の窯業事情. 研究生活の経験と窯業の現況. 關崎之), 窯業協會誌, Ege kēkai, J. J. Ceram. Assoc., Japan, 1955, 63, № 716, 644—648 (япон.)

**72412.** Керамика без стекловидной фазы и ее особые свойства. Билер (Les céramiques sans phase vitreuse. Leurs propriétés spéciales. Biéler Melle G.), Ind. céram., 1956, № 472, 34—41; № 473, 54—57 (франц.)

**72413.** Атомная энергия и керамика. Такэда (原子力と窯業・武田榮一), 窯業協會誌, Ege kēkai, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, 63, № 711, 392—396 (япон.) Кратко сообщается о материалах, применяемых в настоящее время в атомных реакторах (портландцемент, бетон и кермет) и о необходимости разработки материалов, которые обладали бы весьма высокой огнестойкостью, низким коэфф. теплового расширения и низкой теплопроводностью.

**72414.** Современные тенденции развития научно-исследовательской работы в области керамики. Ямаути (最近における窯業の研究動向・山内俊吉), 窯業協會誌, Ege kēkai, J. Ceram. Assoc., Japan, 1955, 63, № 711, 382—391 (япон.)

Обзор о создании новых синтетич. материалов для керамич. пром-сти, напр. синтетич. слюды ( $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ), новых видов керамики и об улучшении качества материалов и повышении экономич. эффективности промышленного оборотования, а также о составах цемента и вопросах, связанных с его гидра-

тацией, о механизме выветривания и гигроскопичности.

**72415.** Разжижение каолина и фарфоровой массы. Гезкий (Ztekucování kaolínu a porcelánové hmoty. Hezký V.), Sklář a keramik, 1955, 5, № 5, 111—112 (чеш.)

Указывается на причины и методы устранения изменения плотности и расслоения шликера в процессе литья, трещиноватости, грубой поверхности и пузырчатости отливок. Перечислены свойства шликера (уд. вес, скорость истечения, скорость набора черепка, влажность) и описаны методы их производственного контроля. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 40271.

**72416.** «Ямки» на литых фарфоровых изделиях. Сыска (Dziurki na lanych artykułach porcelanowych. Syska Zbigniew), Szkło i ceram., 1956, 7, № 5, 140—142 (польск.)

Ямки, один из частых видов брака на поверхности литых фарфоровых изделий, которые иногда заметны уже после сушки, но чаще после глазурного обжига или на бисквите. Одной из основных причин этого вида брака является неправильное использование брака сушки изделий. Брак сушки следует предварительно размочить в спец. сборнике в чистой воде, а не давать его прямо в литейный шликер, в который уже добавлена сода. Иначе он плохо размокает и при обжиге из его пор выделяются пузырьки воздуха, служащие причиной появления ямок. Другими причинами брака могут быть: излишняя свежесть шликера, смешивание старого шликера со свежим, чрезмерная густота шликера, недостаточная отощенность, возможная ферментация массы, чрезмерная скорость заливки массы в формы, излишняя влажность гипсовых форм и др. Уд. вес шликера при литье должен быть в пределах 1,68—1,70, время вытекания через отверстие вискозиметра 45—47 сек. Состав рекомендуемого литейного шликера (вес. %): свежая масса 28, отходы литья 12, отходы формовки 57, молотый бисквит 3; на 100 кг массы следует давать 138 г кальцинированной соды.

**72417.** Влияние различных форм кремнезема на свойства фарфора. III. Изменение свойств от нагревания. Сираки (磁器の諸性質に及ぼす種々の形態の珪酸の影響. 第3報. 燒成による諸性質の變化. 2. 栗木洋一), 窯業協會誌, Ege kēkai, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 693, 197—200 (япон.)

Прочность на разрыв обожженных изделий возрастает с т-рой обжига. Образцы, содержащие опал, наиболее прочные, далее идут образцы, содержащие кристобалит и кварц. Деформация под нагрузкой образцов, обожженных при 1300°, наименьшая для образцов, содержащих плавленый кварц и кристобалит. Физич. свойства обожженных изделий не могут быть predetermined по свойствам кремнезема, употребляющегося для сырья.

**72418.** Производство кухонных раковин.— (Coppertone sinks—how they are made at Avco.—), Ceramic Ind. 1956, 66, № 2, 48—49 (англ.)

Раковины и верхние плиты для современных кухонь штампуются из Fe. Поверхность очищается р-рами щелочей и к-т, затем обрабатывается горячим р-ром  $\text{NiSO}_4$ , сушится и покрывается распыливанием сначала грунтовой эмали и обжигается в течение 5,5 мин. при 848°, затем титановой покровной эмали с соответствующим красителем, и наконец, обжигается в течение 4,5 мин. при т-ре 826°.

**72419.** Новые виды продукции фарфоровой промышленности. Судзуки (最近の特殊陶器. 鈴木巳代三), 窯業協會誌, Ege kēkai, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 701, 648—650 (япон.)



Обзор о диэлектрич. и ферромагнитных керамич. материалах, их характеристиках и применении. М. Г.

**72420. Керамические диэлектрические материалы.** Ионкер (Keramische diëlectrische materialen. Jonker G. H.), Ingenieur, 1953, 65, № 33, 154—159 (голл.)

Обзор свойств титанатов и теорий, объясняющих их поведение. К. Г.

**72421. Изменение электрических свойств фарфорового изолятора вследствие адсорбции молекул воды.** Кавасаки, Кано, Сэкиита (碍子の吸湿量と電気的性質の變化・川崎弘司, 加納幸一, 關田吉泰), 電気試験所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1954, 18, № 2, 111—115 (япон.; рез. англ.) См. РЖФиз, 1955, 7052.

**72422. Исследование свойств пластинчатых стеатитовых масс для производства изоляторов.** Аветиков В. Г., Белинская Г. В., Зинько Э. И., Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1956, № 1, 92—108

Рассматривается влияние различных добавок на технологич. свойства масс и некоторые характеристики стеатита. Показано, что для получения хороших формовочных свойств в стеатитовые массы не следует вводить > 20% сырого талька, а кол-во пластичной глины в массе должно составлять  $\geq 20\%$ . При введении в массы бентонита в кол-ве 4—2,5% содержание глины, при сохранении удовлетворительных формовочных свойств массы, может быть снижено до 7—10%. Кол-во глины в массе определяется не только ее пластич. свойствами, а в значительной мере лимитируется отрицательным влиянием на другие характеристики стеатита. С увеличением глины в стеатитовой массе снижается конечная т-ра обжига стеатита и возрастает содержание в нем стекловидной фазы. Введение в массу MgO оказывает положительное влияние на снижение  $\lg \delta$  стеатита. Рекомендуется MgO вводить в массу в виде специально приготовленного спека, состоящего из талька и магнезии или магнезита. Введение в стеатитовые массы увеличивающегося кол-ва плавней в виде  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  приводит к сокращению интервала обжига, снижению т-ры обжига и снижению  $\lg \delta$ . Петрографич. исследования показали, что по мере увеличения содержания в массе плавней кол-во стекла в стеатите и показатель его светопропускания  $N$  возрастают. Имеющее место снижение  $\lg \delta$  стеатита объясняется возрастающим насыщением стекловидной фазы окислами Ca, Sr, Ba и уменьшением в ней  $\text{SiO}_2$  и не связано с изменением кол-ва стекла. Специально проведенное исследование по выявлению влияния добавок кварцевого песка на свойства кальцевого и бариевого стеатита показало, что песок, введенный в массы в кол-ве до 10%, в результате обжига почти полностью растворяется в расплаве, что приводит к резкому снижению  $N$  стеклофазы и росту  $\lg \delta$  стеатита. Делается вывод о том, что введение отдельных окислов и глинистых компонентов в стеатитовые массы влияет различно на соотношение образующихся в процессе обжига кристаллич. и стекловидной фаз, на состав стекловидной фазы, микроструктуру стеатита и его свойства. Изменение диэлектрич. потерь стеатита зависит главным образом от состава стекловидной фазы, а не от ее кол-ва в черепке. Приводятся некоторые данные о составах промышленных пластичных стеатитовых масс и свойства стеатитовых материалов. В. А.

**72423. Атомный реактор и керамические материалы.** Йосики (原子炉と窯業材料・吉木文平), 化学と工業, Kagaku to kōgō, Chem. and Chem. Ind., 1954, 7, № 11, 452—460 (япон.)

**72424. Ферритная керамика и возможности ее применения в радиоаппаратуре.** Иванов-Есипо-

вич Н. К., Изв. Ленингр. электротехн. ин-та, 1955, № 28, 66—83

Рассмотрены основные электромагнитные свойства ферритной керамики: магнитная проницаемость, электрич. проводимость, индукция насыщения, статич. магнитные характеристики, температурная устойчивость магнитной проницаемости, ВЧ-потери и диэлектрич. проницаемость. Для достижения высокой магнитной проницаемости необходимо снизить магнитную анизотропию, последняя определяется кристаллографич. анизотропией и магнитоотрицательностью в материале. Кристаллографич. анизотропия проявляется в основном намагниченностью вдоль одной из кристаллич. осей решетки и уменьшается с возрастанием т-ры, становясь особенно низкой вблизи точки Кюри. Поэтому, приближая точку Кюри к рабочему интервалу т-р, можно снизить кристаллографич. анизотропию и значительно увеличить тем самым магнитную проницаемость. Такое снижение точки Кюри достигается добавлением феррита Zn к ферритам Ni или Mn. Уменьшение магнитоотрицательности производится как снижением точки Кюри, так и созданием условий образования в материале магнетита, обладающего большим положительным коэфф. магнитоотрицательности, тогда как все другие ферриты имеют небольшой отрицательный коэфф. Следует, однако, учитывать, что появление магнетита увеличивает электрич. проводимость в  $10^3$ — $10^4$  раз, вызывая увеличение потерь на вихревые токи. Рассмотрена применимость ферритной керамики в ВЧ-радиодеталях. Взамен встречающихся в литературе наименований (феррит, оксифер, феррокуб и феррошпинель) рекомендуется термин «ферритная керамика». А. Б.

**72425. Измерение теплопроводности огнеупорных материалов.** Нортон, Кингери (The measurement of the thermal conductivity of refractory materials. Norton F. H., Kingery W. D.), Ceramics, 1956, 8, № 86, 10, 12, 14—18 (англ.)

Рассмотрена физ. теория теплопроводности (ТТ) однокомпонентных огнеупорных материалов. Зависимость их теплопроводности  $k$  от т-ры может быть выражена ф-лой:  $k = \frac{1}{3} S \cdot v \cdot l$ , где  $S$  — уд. объемная теплоемкость,  $v$  — скорость тепловой волны,  $l$  — средний свободный пробег частицы при колебании. Произведено сопоставление теоретич. данных, рассчитанных по ф-ле, с эксперим. данными, полученными ранее (РЖХим, 1956, 13618); последние дополнены новыми данными о ТТ плавленого кварца при т-рах до 700°. На величину  $k$  влияют следующие факторы: передача тепловой энергии излучением, средний свободный пробег частиц, зависящий от размера решетки, значение т-ры Дебая, пористость, излучаемость и для полупроводников электронная проводимость. Некоторые из этих факторов не могут быть определены с достаточной точностью, в связи с чем нельзя экстраполировать значения  $k$  в области более высоких т-р. Для интерполяции ТТ в широком интервале т-р рекомендуется изображать зависимость  $k$  в функции  $1/T$  (°K). В. З.

**72426. Новые направления в технике прессования.** Баллинг (Nové směry v lisovací technice. Balíng Zdeněk), Sklář a keramik, 1956, 6, № 5, 103—105 (чеш.)

Современные тенденции развития направлены в сторону замены ручных прессов автоматич., применения прессов для изготовления тонкостенных и двухцветных изделий (в последнем случае с применением двух фидеров или комбинированных форм). Е. С.

**72427. Теплоизоляция строений и строительные керамические материалы.** Гранж (L'isolation thermique des constructions et les produits de terre cuite. Grange P.), Terre cuite, 1953, № 26, 21—30 (франц.)

Рассматриваются теплоизоляционные свойства некоторых строительных материалов и стен различных кон-

струкций. Новыми средствами улучшения теплоизоляционных свойств являются: удлинение в кирпиче теплопроводящего пути без увеличения толщины стен и устройство разрывов в швах кладки. В пустотелых кирпичах при одной и той же степени пустотности можно значительно снизить теплопроводность путем удлинения теплопроводящего пути, располагая перемычки, образующие внутренние полости кирпича, не прямолинейно, а зигзагообразно, и придавая полостям форму ромба вместо квадрата.

В. З.

**72428. Теоретические рассуждения о сушке во влажной среде крупных кирпичных блоков, чувствительных к сушке. Часть II. Шинер** (Theoretische Betrachtungen über die Feuchtluft-Trocknung empfindlicher, großformatiger Ziegelformlinge. II Teil. Schiener Norbert), Ziegelindustrie, 1955, 8, № 8, 315—321 (нем.)

Приводится математич. расчет продолжительности наиболее опасного периода сушки, в течение которого удаляется основная часть влаги и происходит усадка отформованных изделий, и безопасной гигроскопии. сушки, протекающей без видимых напряжений в материале, досушиваемом до 5% остаточной влаги. Освещены расчетные данные технологич. параметров (т-ра и влажность), потребное кол-во воздуха и расход тепла на 1 кг испаренной влаги для каждого периода сушки. Представлены графики влажности, влажностного и температурного градиента изделий в процессе опасного периода сушки. Приводятся рекомендации режимов сушки керамич. изделий в камерных сушилах с рециркуляцией, а также техно-экономич. показатели сушки в камерных сушилах с рециркуляцией и таблица расхода тепла и воздуха. Часть I см. РЖХим, 1956, 4532.

Д. Ш.

**72429. Термическая устойчивость керамических кислотоупорных плиток и факторы, ее определяющие. Алексеев Н. С.**, Сб. науч. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, № 8, 204—216

Исследовано влияние пористости, коэфф. термич. расширения, модуля упругости, минералогич. состава и некоторых технологич. факторов (степень отношения, зерновой состав шамота, добавки талька и каолина) на термич. стойкость (ТС) кислотоупорных плиток (КП), применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности для футеровки варочных котлов. КП изготавливали пластич. способом с влажностью 19—20% из часоварской глины с 20, 40 или 60% шамота из той же глины, обожженной на 1250°. Часть глины заменяли в некоторых массах тальком (в кол-ве 6, 12, 18, 24%) или глуховским каолином (5, 10, 20%). Образцы обжигали в течение 28 суток при 1250°. ТС КП выражали кол-вом водяных теплотен 350—15° до потери 20% веса. Модуль упругости при изгибе измеряли по методике Келера. В некоторых случаях определяли минералогич. состав образцов. Решающее влияние на ТС КП оказывает модуль упругости, при понижении которого ТС повышается. Модуль упругости зависит от величины и характера пористости КП. Введение в массу 18—24% талька способствует повышению ТС за счет получения при обжиге минерала кордиерита, обладающего малым коэфф. термич. расширения; однако введение талька усложняет обжиг, так как сужает интервал спекания КП. Основное внимание должно быть направлено на получение «эластичного» черепка с низким модулем упругости, способного амортизировать напряжения, возникающие при резких колебаниях т-р.

В. З.

**72430. Использование жидкого топлива в керамической промышленности. Бенда** (Die Ölfuehrung in der Keramik. Benda Lutz), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1956, 89, № 6, 111—115 (нем.)

Рассматривается применение жидкого топлива и его

подготовка (распыление, подогрев и др.) в кирпичном произ-ве и при бескапельном обжиге керамич. изделий. Приводятся способы измерения т-р при отоплении жидким топливом и описываются различные системы горелок (форсунок): капельники, подача под давлением, а также газификация.

М. С.

**72431. Способы введения радиоактивного индикатора Са<sup>45</sup> в огнеупорные массы. Левинтович Э. В., Люличев А. Н., Маргулис О. М., Шахтин Д. М.**, Огнеупоры, 1956, № 2, 73—75

Для исследования методом меченых атомов процессов произ-ва огнеупоров требуется обеспечить равномерное распределение радиоактивных изотопов (РИ) в массах и изделиях. Наиболее просто вводить РИ в массы в виде водн. р-ра. Было опробовано введение Са<sup>45</sup> в виде СаCl<sub>2</sub> в различные полусухие и пластичные огнеупорные массы. При последующей сушке жидкость, содержащая СаCl<sub>2</sub>, мигрировала к поверхности образца, происходило обогащение поверхности РИ и неравномерное его распределение. Если принять за 100% относительную радиоактивность верхнего слоя образца diam. 12, высотой 20 мм, то на расстоянии 6 мм от поверхности она составляла < 20%. Равномерное распределение РИ Са<sup>45</sup> в изделии можно обеспечить, вводя его в шихту в виде точных порошков малорастворимых соединений (СаС<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, СаСО<sub>3</sub>, Са(ОН)<sub>2</sub>) в кол-ве > 1% или в виде растворимых солей, но с последующим осаждением Са<sup>45</sup> непосредственно в шихте с помощью Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>С<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др. в-в. Добавка осадителя в кол-ве 1% к весу шихты практически устраняет миграцию Са<sup>45</sup> к поверхности изделия при сушке.

В. З.

**72432. Пропитывание шлаками в результате действия капиллярных сил и диффузии. Раш** (Schlacken-tränkung durch Kapillarwirkung und Diffusion. Rasch Rudolf), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, 88, № 11, 245—248 (нем.)

Рассматриваются вопросы шлакоустойчивости огнеупорных изделий. Разбирается случай пропитывания огнеупора шлаками путем диффузии и смачивания на основе законов капиллярности. Для диффузионного пропитывания необходимым условием является соответствие в характере связей участвующих в обмене компонентов. Процесс диффузии, обусловливаемый структурными дефектами в решетке, зависит от т-ры, в то время как процессы пропитывания на основе смачивания зависят только от краевого угла смачивания. Структурообразование, обусловленное устранением дефектов, действием добавок и модификационными превращениями кристаллич. фаз, повышает шлакоустойчивость огнеупорных изделий. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 55251.

Г. М.

**72433. Технология высокоплотных магнетитовых изделий (с добавкой FeTiO<sub>3</sub>). Иванов Е. В.**, Сб. науч. тр. Всес. н.-и. ин-та огнеупоров, 1955 (1956), № 1 (48), 191—205

Разработана технология изготовления высокоплотных магнетитовых изделий (ВМИ) на основе металлургич. трубчатого магнетита с добавками: 1) технич. TiO<sub>2</sub> (98,2% TiO<sub>2</sub>) от 1 до 5%; 2) титаножелезистого концентрата FeTiO<sub>3</sub> (TiO<sub>2</sub> 40,7, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 36,7) от 1 до 7,5%; 3) титаноглиноземистых шлаков (TiO<sub>2</sub> 22,6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 67,5%) от 2,5 до 10%. По степени возрастающего влияния на об. вес и кажущуюся пористость изделий при 5% добавки они располагаются в следующий ряд: титаноглиноземистые шлаки < FeTiO<sub>3</sub> < TiO<sub>2</sub>. На опытным з-де ин-та был изготовлен кирпич нормального размера с теми же добавками в кол-ве 0,5% (в пересчете на TiO<sub>2</sub>). В дальнейшем для изготовления заводского опытной партии ВМИ в кол-ве 80 т в качестве добавки был выбран FeTiO<sub>3</sub>, который вводили в массу в кол-ве 9% (1% в пересчете на TiO<sub>2</sub>). Оказалось, что

применение добавки  $\text{FeTiO}_3$  позволяет снизить пористость до 9,3—10,4% против 23—25% для обычного магнезитового кирпича з-да «Магнезит» и повысить об. вес до 3,0—3,07  $\text{г/см}^3$  (против 2,68—2,71). При внедрении в произ-во для получения ВМИ применяли магнезитовый порошок марки МК (98—96,5%) и  $\text{FeTiO}_3$  (2—3,5%). Приведено описание технологич. процесса на з-де «Магнезит». Шихта состоит из 65—70% трубопечного магнезита с зерном  $< 1,4$  мм и 35—30% смеси тонкого помола (магнезит +  $\text{FeTiO}_3$ ). Прессование кирпича  $230 \times 115 \times 65$  мм производят на гидравлич. прессах при давл. 1100—1200  $\text{кг/см}^2$ , обжиг в газокамерных печах при 1610°. Объемная усадка ВМИ в обжиге  $\sim 13\%$ . Хим. состав (в %):  $\text{SiO}_2$  2,05—3,6,  $\text{TiO}_2$  0,86—1,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,8—5,2,  $\text{CaO}$  0,8—1,8,  $\text{MgO}$  90,0—92,1. Минералогич. состав (в %): периклаза 90—92, силикатов 5—7, шпинелида 3. Свойства ВМИ: предел прочности при сжатии 1260—1667  $\text{кг/см}^2$ , об. в. 3,12—3,18  $\text{г/см}^3$ , кажущаяся пористость 10,8—12%, т-ра начала деформации под нагрузкой 2  $\text{кг/см}^2$  1540—1590°, разрушение 1620—1700°, дополнительная усадка при 1750° 1,3%, теплопроводность 8,85—10,3  $\text{ккал/м час град}$ , коэфф. термич. расширения  $1,39\text{—}1,41 \times 10^{-5}$ , термич. устойчивость 2—6 водяных теплосмен до начала потерь веса или  $> 25$  воздушных. Выход годного кирпича за 3 месяца работы 89,6%. Опыты показали повышенную шлакоустойчивость ВМИ, которые должны найти применение в металлургич. агрегатах в условиях интенсивного шлакового воздействия. В. З.

**72434. Хромомагнезитовые своды мартеновских печей.** Френкель А. С., Слонимская Е. З., Шмуклер К. М., Ревзина Ф. С., Сб. науч. тр. Всес. н.-и. ин-та огнеупоров, 1955 (1956), № 1(48), 24—96. Изложены результаты: 1) разработки конструкции свода мартеновских печей; 2) изучения процессов износа хромомагнезитовых огнеупоров в сводах; 3) технологич. исследований по улучшению свойств хромомагнезитовых огнеупоров. Рекомендована конструкция распорно-подвесного хромомагнезитового свода, которая получила широкое распространение на металлургич. з-дах и обеспечила стойкость свода до 895 плавков на малых печах, 659 плавков на 185-т и 500 плавков на 360-т печах. Интенсивность износа хромомагнезитового сводового кирпича в службе зависит от толщины скалывающейся зоны и частоты сколов. Место максим. износа хромомагнезитового кирпича в значительной мере определяется тепловым режимом работы печей. Значительного повышения стойкости можно достичь при правильной эксплуатации свода и в случае применения высокоплотного высокообоженного магнезито-хромитового кирпича (с преобладанием в шихте магнезита) с пористостью, не превышающей 11%, миним. дополнительной усадкой при 1750° и хорошей устойчивостью против разбухания от действия окислов Fe. Не следует допускать резких и частых колебаний т-ры свода и не превышать 1750° — предела т-ры рабочей поверхности свода; следует производить систематич. обдувку свода от пыли. Для повышения качества сводовых магнезитохромитовых изделий необходимо применять исходное сырье с миним. содержанием примесей, снижать содержание хромита (X) до 20%, отсевать мелкие фракции X, применять кемпирсайский X с повышенным содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и пониженным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , максимально снижать пористость изделий путем прессования при высоких давлениях (до 2000  $\text{кг/см}^2$ ) и применения высокотемпературного обжига (1750° и выше). Повышение качества магнезитохромитовых изделий при т-ре обжига 1600° и прессовом давл.  $\sim 1000$   $\text{кг/см}^2$  может быть достигнуто путем частичной или полной замены X крупнозернистым электроплавленным магнезитом (фракция 3—0,5 мм). На основе результатов исследований был изготовлен сводовый кирпич разме-

рами  $460 \times 150 \times 75$  мм с 20% X, который был обожжен при 1750° и обладал следующими свойствами: пористость кажущаяся 8—11%, дополнительная усадка при 1750° 0,3%, разбухание при воздействии окислов Fe 2,5—3,6%, т-ра начала деформации под нагрузкой 2  $\text{кг/см}^2$  1620—1690°.

**72435. Магнезиальные огнеупоры на основе окиси магнезия из рапы крымских озер.** Бережной А. С., Сб. науч. тр. Всес. н.-и. ин-та огнеупоров, 1955, (1956), № 1(48), 152—190.

СССР располагает в рапе Сивашей практически неограниченными запасами солей Mg при конц-ии в 3,5 раза выше, чем в воде океанов (2,1 против 0,6%). Проведено изучение технологии произ-ва огнеупоров из трех партий  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , осажденной обожженным известняком из рапы Старого озера (Крым). Установлена возможность получения металлургич. порошков (МП), магнезитовых (МО) и хромомагнезитовых огнеупоров (ХО) из рапной  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  со свойствами, не уступающими требованиям на эти материалы существующих ГОСТ и ТУ МЧМ. Свойства полученных МО и ХО: 1) из чистой рапной  $\text{MgO}$  — предел прочности при сжатии 626  $\text{кг/см}^2$  об. в. 3,04  $\text{г/см}^3$ , т-ра начала деформации (ТНД) под нагрузкой  $> 1700^\circ$ , содержание  $\text{CaO}$  1,5,  $\text{Mg}$  95,1%; 2) ХО из рапной  $\text{MgO}$  с 35% хромита (соответственно): 252  $\text{кг/см}^2$ , 17,3%, ТД 1740°, термостойкость (Т)  $> 25$  теплосмен,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  20,  $\text{MgO}$  67%; 3) ХО с 65% хромита — 286  $\text{кг/см}^2$ , 18,7%, ТД 1650°, Т 25 теплосмен, содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  34,  $\text{MgO}$  47%. Испытание МО и ХО в 35-т мартеновской печи дало следующие результаты: задняя стена из МО ремонтировалась после 285 плавков, торцы головок из ХО — после 205; опытные огнеупоры изнашивались  $\sim$  в 2 раза медленнее, чем стандартные. Рекомендованы следующие параметры технологич. процесса произ-ва порошков и огнеупоров из рапной  $\text{MgO}$ . Состав пасты  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (в %):  $\text{SiO}_2 < 2$ ,  $\text{CaO} < 2$ ,  $\text{MgO} > 93$ ,  $\text{R}_2\text{O} < 0,5$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 40$ %. Стоимость 1 т рапной  $\text{MgO}$  будет в  $\sim 2,5$  раза выше, чем из магнезита. Для решения технологич. и экономич. вопросов целесообразно сооружение эксперим. з-да для произ-ва  $\text{MgO}$  из солей рапы Сиваша. Приводится технология приготовления пасты  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , условия прессования, обжига, хранения обожженного порошка. В. З.

**72436. Кемпирсайские хромиты как сырье для производства хромомагнезитовых огнеупоров.** Френкель А. С., Слонимская Е. З., Минкович Б. Д., Сб. науч. тр. Всес. н.-и. ин-та огнеупоров, 1955 (1956), № 1, (48), 119—151. Была исследована возможность изготовления хромомагнезитовых огнеупоров (ХО) из кемпирсайских хромитов (КХ). Содержание окислов в КХ меняется в весьма широких пределах (в %):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  35—59,  $\text{SiO}_2$  0,5—15,  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  10—25,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6—14,  $\text{CaO}$  до 4; по минералогич. составу КХ относится к магнезиальному хромиту с содержанием хромшпинелида 55—95%. Лабораторно-технологич. опробование разновидностей КХ проводили параллельно с сарановской хромитовой рудой. Оно показало, что для изготовления ХО пригодны плотные разновидности массивных и вкрапленных КХ, последние — при наличии содержания рудных зерен 75—80%. Отрицательные результаты дали вкрапленные руды с высоким содержанием пустой породы и выветренные ожелезненные разновидности КХ. По хим. составу КХ для ХО должны содержать (в %):  $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 48\text{—}49$ ,  $\text{SiO}_2 < 7\text{—}6$ ,  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  $< 15$ ,  $\text{CaO} < 1,3\text{—}1,0$ . ХО из КХ такого состава дают по сравнению с образцами ХО из сарановского хромита пониженную усадку при высоких т-рах (0,3—1,1 против 2% при 1750°) и обладают повышенной т-рой деформации под нагрузкой 2  $\text{кг/см}^2$  (до 1600° против 1530°). При разработке технологич.



процесса произ-ва ХО была установлена возможность получения высококачеств. ХО при использовании КХ. Выпуск промышленных партий нормального и сводового ХО был осуществлен в 1951 г. на Часов-Ярском з-де им. Орджоникидзе. Испытания опытного нормального ХО были произведены в наиболее ответственных участках кладки головок 185-т мартеновской печи (торцы воздушных вертикалов). После 418 плавок различия в поведении ХО из КХ по сравнению с кирпичом из сарановского хромита не было обнаружено. Из опытного сводового кирпича был выполнен свод 110-т мартеновской печи, которая была остановлена на холодный ремонт после 365 плавок. Стойкость свода из ХО на основе КХ не уступала стойкости свода из кирпича з-да «Магнезит». В 1952 г. Часов-Ярский з-д был переведен на изготовление нормального ХО из КХ, а в 1953 г. Пантелеймоновский з-д. Позднее на обоих з-дах было организовано произ-во сводового кирпича из КХ. Свойства нормального ХО из КХ произ-ва этих з-дов: кажущаяся пористость 21,8—22,8%, предел прочности при сжатии 238—243 кг/см<sup>2</sup>, т-ра начала деформации под нагрузкой 2 кг/см<sup>2</sup> 1475—1495°, т-ра разрушения 1555—1585°, дополнительная усадка при 1750° и 10-часовой выдержке 1,5—1,6%. Выход кирпича 1 сорта на з-дах составил 87—95% против 88% на сарановском хромите. В. З.

**72437. Механизм разбухания хромомagneзитового кирпича. Ригби** (The mechanism of bursting expansion in chrome-magnesite bricks. Rigby G. R.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 1, 22—34, discuss. 34—35 (англ.)

Рассмотрен механизм разбухания хромсодержащих огнеупоров в присутствии окислов железа, состоящий в своеобразной диффузии последних в хромомagneзит в твердом состоянии. Лабор. исследования показали, что при нагревании в течение 14 суток при 1350° плотные соприкасающиеся образцов (под нагрузкой 0,2 кг/см<sup>2</sup>) магнетита и магнезиохромита имеет место диффузия с различной скоростью: ионы Fe<sup>2+</sup> из магнетита диффундируют в магнезиохромит вдвое быстрее, чем ионы Cr<sup>3+</sup> из магнезиохромита в магнетит. Диффундирующие в магнезиохромит ионы Fe<sup>3+</sup> вызывают значительное расширение огнеупора, следствием чего и является его разрушение. Поскольку системе магнетит—магнезиохромит свойственны неэквивалентная диффузия, смещение промежуточного слоя в сторону магнетита и общее объемное расширение, то рассмотренный механизм разрушения подобен известному для металлов явлению Киркендала. Путем ряда сопоставлений показано, что механизм неэквивалентной диффузии является также причиной разрыхления при обжиге хромовых руд с высоким содержанием окислов железа. А. Ч.

**72438. Влияние сифонного кирпича на загрязнение спокойной стали. Исаев Е. И.**, Огнеупоры, 1956, № 2, 82—85

Исследовано влияние состава и свойств 2 видов сифонного кирпича (СК) (параллельно пс 3 луча одного поддона) на загрязнение стали неметаллич. включениями. Свойства I и II видов СК (II — в скобках): пористость 23,3—24,0% (18,1—21,2), об. в. 1,93—1,94 г/см<sup>3</sup>, (1,97—1,89), огнеупорность 1640° (1680°), термостойкость по времени наполнения сифона водой через трещины 520—910 сек. (150—280); хим. состав (в %): SiO<sub>2</sub> 61,2 (60,4), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 29,56 (34,03), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,64 (1,61), CaO 1,2 (нет). Размывание СК устанавливалось по разности диаметров застывшего в канале литника и канала до заливки; о загрязнении металла судили по составу неметаллич. включений. На поверхности I СК после разлива была тонкая (0,5—2,5 мм), блестящая, на поверхности II СК — тонкая (0,5 мм) серая матовая корочка. Определения размывания показали, что

I СК размывается на 1,06 мм, II — на 0,89 мм; несмотря на это, загрязнение металла было меньше при I. Брака колес, изготовленных из металла, отличного через I СК, не наблюдалось, а при II брак составлял 1,9%. Исследование включений показало, что они близки по составу к составу корочек на поверхности СК. Загрязнение металла включениями зависит от свойств контактного слоя, образующегося на внутренней поверхности СК; если этот слой жидкоподвижен, то металл загрязняется мало, что и наблюдалось для I СК. В. З.

**72439. Физико-химические исследования процесса обжига металлургического доломита. Трау** (Zagadnienia fizyko-chemiczne procesu wypalania dolomitu hutniczego. Trau Jerzy), Cement. Wapno. Gipsy, 1956, 12, № 2, 25—30 (польск.)

Изложение литературных данных о процессах, происходящих при обжиге доломита. Библ. 24 назв. Е. С.

**72440. Высококачественный металлургический доломит с повышенным содержанием свободной извести. Куколев Г. В., Долгина Г. З.**, Сб. науч. тр. Всес. н.-и. ин-та огнеупоров, 1955 (1956), № 1 (48), 206—228

Исследованы трудносжигающиеся чистые доломиты (Д) ряда месторождений Союза, до сих пор мало используемые в металлургии. Было изучено спекание синтетич. клинкеров, содержащих в обожженном виде 5, 10 и 20% смеси C<sub>4</sub>AF + C<sub>2</sub>F = 4 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 15, 30 и 35% свободной CaO. Измельчение смесей производили мокрым способом (< 5% остатка на сите 4900 отв/см<sup>2</sup>), обжиг образцов — в криптовой печи при 1450° с выдержкой 2 часа. Для хорошего спекания Д не следует излишне повышать содержание в нем R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и необходимо снижать содержание SiO<sub>2</sub>, ухудшающей спекание. Тонкий мокрый помол Д вместо сухого существенно снижает т-ру спекания. Добавки Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MoO<sub>3</sub>, CaO в виде окислов или солей в кол-ве 2%, считая по весу окисла, действуют на спекание Д по-разному. R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ускоряют спекание и по убывающей эффективности располагаются в ряд: Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Na<sub>2</sub>O и шел. соли, наоборот, резко тормозят спекание Д. Изучение влияния фазового состава обожженного Д на его стойкость к воздействию мартеновского шлака показало, что чем выше в Д содержание свободной CaO, тем больше он сможет поглотить мартеновского шлака в процессе службы и тем выше стойкость Д. Для т-р плавления обожженного Д и смесей Д со шлаком решающее значение имеет содержание в Д свободной CaO. Огнеупорность Д (до 1900°) можно вычислить по ф-ле:  $t = \text{ntg } \alpha \cdot K + 1590^\circ$ , где  $\alpha$  — угол наклона прямой к оси абсцисс, по которой отложены величины  $K = \text{CaO}_{\text{своб.}} / (C_4\text{AF} + C_2\text{F})\%$ ; по ординате отложены т-ры в градусах. Мокрый тонкий помол Д повышает стойкость образцов к гидратации. Увеличение стойкости металлургич. Д (МД) путем повышения содержания свободной CaO было подтверждено выпуском трех опытных заводских партий высококачественного МД из чистых Д Стыльского, Новотроицкого и Еленовского месторождений с содержанием свободной CaO соответственно 35,2; 42,3; 46,5%. Испытания в мартеновских печах показали, что расход чистого МД на 1 т стали ниже, чем рядового Д (с содержанием CaO 22—28,9%) соответственно на 17,6; 18,0 и 11%. Для улучшения качества следует применять чистое сырье, дающее МД с 35—47% свободной CaO при органич. содержании R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и миним. кол-ве SiO<sub>2</sub>, и применять мокрый тонкий помол сырья. В. З.

**72441. Технология, свойства и применение высокоплотного динаса. Кайнарский И. С.**, Сб. науч.

тр. Всес. н.-и. ин-та огнеупоров, 1955 (1956), вып. 1 (48), 229—275

Изложены теоретич. соображения о технологич. факторах, определяющих получение плотного диноса (ПД) с пористостью 12—14%, с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$ , который значительно более стоек в металлургич. печах, чем динос (Д) с пористостью 22—25%. Были изучены методы формовки: вибрационный, пневмотрамбование, прессотрамбование и прессование на механич. и гидравлич. прессах. Вибрационный метод не позволяет вводить в Д массы большого кол-ва фракции < 0,088 мм, необходимого для должного спекания Д в обжиге. Пневмотрамбование дает возможность получить ПД, но производительность этого метода низка. Подробно изучен метод прессования ПД. Получение ПД на прессах возможно при давл. ~850—2000  $\text{кг/см}^2$  из масс с зерном кварцита < 3 мм, в шихту должна быть введена фракция < 0,5 мм в кол-ве 41—42%, в том числе фракция < 0,06 мм 30—35%, влажность массы должна быть в пределах 4,2—4,5%. Из-за отсутствия на 3-х диносовых пром-сти мощных гидравлич. прессов наиболее практичным в настоящее время оказался метод прессотрамбования ПД на фрикционных прессах 180 и 250 т. Кол-во ударов при формовке одного изделия должно составлять 15—50. Об. вес сырца Д при этом достигает 2,4  $\text{г/см}^3$ , а пористость < 13%. Установлено вредное влияние вылеживания диносовой массы и обработки ее паром на пористость Д, так как на поверхности кварцитовых зерен образуются колл. пленки гидросиликатов Са, мешающие сближению зерен в обжиге. Для ПД используют чистые кварциты (вес. %):  $\text{SiO}_2$  97,8—98,5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,6—1,2,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,4—1,1, 1% связки, состава 20% СаО + 80% FeО и 0,7—1% сульфитно-спиртовой барды. Прессотрамбование сырца при 15—25 ударах на фрикционных прессах позволяет получить сырец Д об. в. 2,4  $\text{г/см}^3$  и обожженный ПД с пористостью 12—14%, он содержит (в %): кристобалита 70—80, тридимита 12—18 и кварца 9—12; уд. вес в среднем 2,35;  $\sigma_{\text{сж}}$  640—725  $\text{кг/см}^2$ ;  $\lambda$  1,6  $\text{ккал/м}^2 \text{С час}$  (на 15—20%  $\lambda$  выше, чем у обычного Д). Промышленные партии ПД были испытаны в сводах 130—360-т мартеновских печей. Стойкость сводов Д в плавках повысилась в 1,6—2 раза; снизился объем горячих ремонтов в 1,5—2,9 раза и уд. расход Д на ремонты. В. 3.

72442. Изучение связки в диносовом кирпиче. II. Развитие минералообразований в связке при обжиге. Суга, Намэиси (珪石煉瓦のMatrixの研究・第2報・煉瓦焼成過程におけるMatrix部の生成進化の観察・須賀晋吉, 滑石直幸), 窯業協会誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 703, 747—752 (япон.)

Сырьевые материалы диносового кирпича измельчались до прохождения через сито 1600  $\text{отв/см}^2$ , смешивались с 5%-ным известковым р-ром и формовались в брикеты, которые обжигались при 600—1440°. Были сделаны микроскопич. исследования, определены уд. в. и коэфф. термич. расширения. При 800—900° происходит большая усадка благодаря р-ции между СаО и  $\text{SiO}_2$ . Часть 1 см. РЖХим, 1956, 47821. И. 3.

72443. Новый диносовый завод. Лонгенеккер (Plant for the manufacture of silica brick now in operation. Ed. Longenecker Charles), Blast Furnace and Steel Plant, 1955, 43, № 11, 1262—1264 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 51634.

72444. Расчеты зернистости (гранулометрии) шамотных масс. Сыска (Rachunkowe określanie stopnia uziarnienia (granulacji) w masach szamotowych. Syska Zbigniew), Szkło i ceram., 1956, 7, № 5, 144—147 (польск.)

Изложен способ предварительного расчета зернового

состава шамотных масс для изготовления капсул и др. изделий. Приведены кумулятивные кривые Фуллера (для бетонов) и Литцова (для шамотных масс), а также 3 расчетных кумулятивных кривых для шамотных масс разной зернистости, составленных автором на основе расчетов. Чем круче изгиб кумулятивной кривой (процентное содержание фракции — размер зерна, мм) в начале координат, т. е. чем выше содержание мелких фракций, тем выше механич. прочность масс, но тем ниже их термостойкость; наоборот, чем ближе подходит кривая по форме к прямой линии, тем выше термостойкость масс при одновременном снижении их механич. прочности. По опытам автора, наилучшей в части усадки, предела прочности при изгибе в сухом состоянии и др. свойствам является шамотная масса следующего зернового состава (мм, %): (0,1—0,2), 21,1; (0,2—0,5), 20,2; (0,5—1,0), 18,8; (1—2), 15,8; (2—3), 12; (3—4), 8; (4—5), 4,1. С. Г.

72445. Очень чистый карборундовый огнеупорный материал «диалит С». Цуно (高純度炭化珪素耐火物ダイアライト-С. 角削蔵), 窯業協会誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 698, 510—512 (япон.)

«Диалит С» — карборундовый кирпич, изготавливаемый из весьма чистого SiC и отличающийся формой составляющих зерен. Он изготавливается не на глиняной связке (связка не указана). Свойства «диалита С». Хим. состав (вес. %): SiC 93,8,  $\text{SiO}_2$  1,2,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,9,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,6, прочность 0,5; огнеупорность 1920—2000°; об. в. 2,50—2,57  $\text{г/см}^3$ ; кажущаяся пористость 18—20; предел прочности при сжатии — 900—1100  $\text{кг/см}^2$ ; т-ра начала деформации под нагрузкой 2  $\text{кг/см}^2$  1580°; т-ра конца деформации 1800°; теплопроводность 11,9—17,2  $\text{ккал/м}^2 \times \text{град} \cdot \text{час}$ ; теплоемкость 0,163  $\text{кал/г}$ ; тепловое расширение при 1000° 0,45%. Указаны области применения «диалита С», в частности реторты для дистилляции цинка, где карборундовые огнеупоры на глиняной связке непригодны, а также эмалировочные муфельные печи, работающие при т-рах 900—1000°. С. Г.

72446. Карборундовый кирпич «каталон». Тагами (カタロン(炭化珪素)煉瓦・田上嘉秋), 窯業協会誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 698, 530—533 (япон.)

Приведены в общей форме данные о сырье и способах произ-ва изделий из SiC (зеленого и черного), а также свойства торговых видов огнеупоров: японского марки «каталон», американских «кристолон» (ф-мы Нортон) и «карбофракс» (ф-мы Карборундум Ко.). Свойства кирпича «каталон»: огнеупорность > 1850°, об. в. 2,42  $\text{г/см}^3$ , кажущаяся пористость 16—21%, коэфф. теплового расширения  $5,2 \times 10^{-6}$ , теплопроводность 0,0246 ед. CGS. Приведены сравнительные данные о термостойкости, теплопроводности и т-ре деформации под нагрузкой торговых видов огнеупоров: «каталон», «карбофракс», плавильный корхарт и монофракс, диноса и шамота; указаны области применения кирпича «каталон». С. Г.

72447. Опыт применения огнеупорных бетонов для вагонеток туннельных печей. Вильк (Erfahrungen mit feuerfesten Betonmassen für Tunnelofenwagen. Wilck Klaus), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1956, 89, № 7, 133—134 (нем.)

Приведены рецепты огнеупорных бетонов для т-р 1000—1430°. Описана технология изготовления футеровки вагонеток туннельных печей из огнеупорного бетона. В качестве связующего используют высокоглиноземистый цемент 1 вес. ч. на 4—5 вес. ч. наполнителя — шамота с зерном от 0 до 10 мм. Ю. Ш.

72448. Кольцевая печь, ее устройство и ведение режима. Мезюр (Le four à galeries parallèles: sa conception et sa conduite. Mezure J.), Terre cuite, 1954, № 28, 7—19 (франц.)

Описываются устройство и режим кольцевых печей

типа гофманских для обжига изделий строительной керамики (кирпич, черепица и др.). Рассматриваются конструкция печи и условия правильного ее использования. Приводятся данные по работе 3 печей: производственно-технич. характеристика, кривые обжига и тепловые балансы. На примере двух печных установок описывается, как с помощью рационального регулирования режима можно улучшить показатели работы: снизить потери с отходящими газами (с 57 до 18%), увеличить производительность (на 20%) и повысить качество (брак уменьшен на 33%).

М. С.  
72449. Перспективы развития производства строительных материалов водотепловым методом. Рахматуллин Ф. А. 1-я науч. сессия АН КиргССР, Фрунзе, 1955, 143—150

Описываются результаты исследования лессовидных пород (ЛП) Киргизии для произ-ва строительных материалов методом водотепловой обработки. ЛП представляют собой высокодисперсный материал, содержащий алюмосиликаты, кварц и карбонат кальция. Обжиг ЛП при 650—700° придает им вязущие и гидравлич. свойства, которые могут быть интенсифицированы методом водотепловой обработки. На базе ЛП, относительно богатых карбонатом кальция, можно организовать выпуск лессового цемента, а на базе каолинизированных ЛП — гидравлич. добавок. Водотепловая обработка при атмосферном давлении в течение 6 час. позволяет получить прессованные изделия из обожженных ЛП и извести (4—6%) с пределом прочности при сжатии в 95—130  $\text{кг/см}^2$ .

Е. Ш.  
72450. Влияние воздуха на процесс обработки изделий в автоклаве. Хинт И., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 4, 13—17

Рассматриваются результаты опытов по определению величины парц. давления воздуха, находящегося в автоклаве, и связанные с ее уменьшением изменения структуры сырца. Установлено, что величина парц. давления воздуха, находящегося в автоклаве, может доходить до 1,6  $\text{атм}$  и зависит от т-ры во время закрытия автоклава, а также от т-ры запаривания изделий. Понижение т-ры в автоклаве, обусловленное парц. давлением, достигает 8,3°, что снижает прочность на сжатие изделий при 8-часовом запаривании под давл. 6  $\text{атм}$  на 22% и при давл. 10  $\text{атм}$  — на 15%. Кол-во пара, необходимое для полного удаления воздуха из автоклава продуванием пара через нижний вентиль, равно 6-кратному и при пропуске через верхний вентиль — 3-кратному объему автоклава. При запаривании пеносиликатных смесей под давл. 10  $\text{атм}$  требуется 2—3 часа для достижения необходимой прочности на растяжение.

Е. Ш.  
72451. Некоторые данные по технологическому изучению доломитов северного Прионезья. Митрофанова З. Т., Тр. Кар.-Фин. фил. АН СССР, 1956, № 3, 3—16

Приводятся макрокопич. описание и характеристика минералогич. состава доломитов (Д) северного Прионезья Карело-Финской ССР. Распад Д на  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  и диссоциация  $\text{MgCO}_3$  происходит при 750—850°; диссоциация  $\text{CaCO}_3$  — при 770—950°. Д пригодны для произ-ва карбонатной извести марки «10», извести строительной молотой негашеной марки «25» и доломитового цемента, обладающего гидравлич. свойствами.

Г. К.  
72452. Обзор известковой промышленности в Польше. Часть III. Намысловский (Ogólne uwagi o przemysle wapienniczym w Polsce. Część III. Namysłowski Władysław). Cement, Wapno, Gips, 1955, 11, № 10, 226—229 (польск.)

Рассматриваются вопросы механизации добычи, сортировки и дробления известняка. Рекомендуется применение автоматич. шахтных и вращающихся печей. Часть II см. РЖХим, 1956, 58909.

Е. С.

72453. Повышение коэффициента использования извести при гидратации. Часть II. Нибс, Тайер (Increase efficiency in hydration of lime. Part 2. Aging hydrated lime. Knibbs N. V. S., Thyer E. G. S.), Rock Prod., 1955, 58, № 7, 70, 72, 74, 76, 104, 106, 108 (англ.)

Известь, поступающая в гидратор (Г), обычно состоит из смеси разной активности. Большая часть извести полностью гасится в Г, меньшая часть выходит негашенной, так как требует более длительного срока пребывания в нем. Поэтому из Г известь поступает на 24 часа в силосы для вылеживания. Рекомендуется такая конструкция Г, которая позволяет производить постепенную выгрузку извести по мере ее гашения. Рассматриваются методы гашения извести при повышенных давлениях пара, который особенно рекомендуется для доломитовой извести. Выбор метода гашения извести должен производиться с учетом условий обжига извести. Часть I см. РЖХим, 1956, 51650.

П. З.  
72454. Пути увеличения производства извести. Буткевич Б., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 4, 10—13

Предлагаются следующие пути увеличения производительности шахтных печей (П): уменьшение размера кусков известняка и повышение т-ры в П; применение нижнего дутья, что усиливает тягу; механизация дробления известняка и подачи камня к П и пр. Рекомендуется применение шахтных механизированных П системы Трвбостроя. Для обжига мелочи целесообразно использовать спец. агрегаты (напр., модернизированные П Маркелова). Такая организация обжига дает значительное увеличение производительности П при одновременном удешевлении произ-ва. Представляет интерес американский опыт обжига крупного камня в шахтных П, а карьерной мелочи — во вращающихся П. Рекомендуется строительство шахтных П с выносными топками или перевод П на газовое отопление при производительности 100—200 т извести в сутки.

Е. Ш.  
72455. Процессы горения с учетом особенностей известково-обжигательных шахтных печей, отапливаемых коксом. Викке (Verbrennungsvorgänge unter besonderer Berücksichtigung des koksbeheizten Kalkschachtofens. Wicke E.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 4, 140—146 (нем.; рез. англ., франц.)

Обсуждение результатов исследования процессов горения при обжиге извести в пересыпных шахтных печах, отапливаемых коксом, полученных на модели шахтной печи, выполненной в виде двух теплообменников с тепловым порогом между ними.

Е. Ш.  
72456. Водоустойчивая гаж. Хизанишвили И. Г., Тр. науч. корреспондентов Ин-та строит. дела. АН ГрузССР, 1956, 1, 3—18

Для повышения водоустойчивости изделий из гаж (Г) предлагается смешивать Г с известью кипелькой в весовом соотношении 4:1 с добавкой 23% воды, прессовать эту массу при давл. 80—100  $\text{кг/см}^2$  и подвергать полученное изделие карбонизации. Прочность на сжатие образцов после 28-суточного воздушного хранения составляла 249  $\text{кг/см}^2$  и водн. хранения 126  $\text{кг/см}^2$ . Гаже-известковые образцы выдерживают испытания на водоустойчивость (в проточной воде, при непрерывном действии струи воды, кипячении) и водонепроницаемость.

Г. К.  
72457. Физико-механические свойства однослойной штукатурки и ее применение в строительстве. Канюка Н. С., Строит. пром-сть, 1956, № 4, 32—36

Описано нанесение на стену однослойной штукатурки (ОШ) способом вибропрессования машиной ВПШМ-2. Прочность на сжатие, сцепление с основанием, сопротивление вдавливанию и удару у ОШ значительно больше, чем у обычной, многослойной штукатурки. Сушка ОШ длится в течение 3—4 суток. Толщину ОШ можно умень-



шить на 3—5 мм по сравнению с обычной штукатуркой. Расход вяжущего при применении ОШ снижается. Способ нанесения ОШ методом вибропрессования можно применить при изготовлении крупных кирпичных блоков.

Г. К.

**72458. Обзор производства и применения алебаstra. Кокань** (Coup d'oeil général sur le plâtre sa fabrication, ses applications, son avenir. C o s a g n e J.), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 159—173 (франц.)

Приведен перечень месторождений гипса во Франции и их карта. Рассмотрены продукты дегидратации гипса, теория их твердения, типы обжигательных печей и контроль качества продукции. Описаны применения алебаstra, в частности для изготовления акустич. штукатурки, огнезащитных ограждений, отделочных строительных деталей, моделей и форм для отливки металла. Библ. 42 назв.

И. С.

**72459. Гипсовые строительные материалы. Фолькарт** (Der Baustoff Gips. Volkart Karlheinz), Bauwirtschaft, 1956, A10, № 17, 469—472 (нем.)

Номенклатура и характеристика строительных материалов и изделий на основе гипсовых вяжущих материалов.

Е. Ш.

**72460. Влияние поверхностно-активных веществ на процесс твердения и водостойкость строительного гипса. Бутт Ю. М., Аяпов У.**, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии и обогащения, стройматериалов, 1956, № 8, 45—58 (рез. казах.)

Исследовалось влияние поверхностно-активных в-в (мылонафта, винсола, сульфитно-спиртовой барды (ССБ) на свойства варочного и высокопрочного гипса. Положительное влияние на прочность, водостойкость и др. строительные свойства варочного гипса оказывает ССБ (оптимальная дозировка 0,2 вес. %), что объясняется пластифицирующим действием добавки, модифицированием процессом кристаллизации гипса, и, в меньшей степени, понижением растворимости двуводного гипса. Повышение дозировки ССБ свыше 0,5% замедляет рост кристаллов. Электронографич. исследованием установлено, что полученные мелкие кристаллы имеют одинаковые размеры как по длине, так и по ширине. Этим объясняется понижение прочности гипсового камня. На свойства высокопрочного гипса ССБ не оказывает положительного влияния.

Е. Ш.

**72461. Германский стандарт DIN 52912. Проект. Испытание асбеста и асбестовых изделий. Определение содержания органических веществ путем окисления в щелочной среде с помощью марганцовокислого калия. Брэйтигам** (Prüfung von Asbest und Asbestzeugnissen. Erläuterungen zum Norm-Entwurf (Oktober 1955) DIN 52912 Bestimmung des Gehaltes an organischen Stoffen durch alkalische Oxydation mit Kaliumpermanganat. Bräutigam C.), DIN-Mitt., 1956, 35, № 1, 29 (нем.)

Обоснование необходимости определения содержания органич. волокон в хризотиле асбесте (п. п. п. достигает до 27 вес. %) методом окисления марганцовокислым калием в щел. среде.

Е. Ш.

**72462. О ксилолитовых полах. Мейзер-Бургоньон, Волф** (Ueber Steinholz-Fußböden. Meuser-Bourgognion J. W., Wolff P. M. de), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1955, 21, № 6, 199—203 (нем.; рез. англ.)

Обзор рецептов для устройства ксилолитовых полов и результатов исследований процесса твердения магnezального цемента (по литературным данным).

Е. Ш.

**72463. Складчатая транспортная лента и возможности ее внедрения на известковых и цементных заводах. Домман** (Das Faltenband und seine Einsatzmöglichkeiten in Kalk- und Zementwerken. Domman

G.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 4, 170—173 (нем.; рез. англ., франц.)

Первые складчатые транспортные ленты, позволяющие поднимать и спускать материалы при наклоне в 30°, экспонировались на промышленной ярмарке в Ганновере в 1953 и 1954 гг. Лента состоит из рифленых металлич. пластинок с резиновым соединением. По мнению автора, этот вид транспортнх средств должен найти широкое применение в известковой и цементной пром-сти.

Е. Ш.

**72464. Мировая цементная промышленность и цементная промышленность Германии. Анзельм** (L'industrie du ciment dans le monde et en Allemagne. Anselm W.), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 152—158 (франц.)

Приведены данные о производительности цементной пром-сти 19 крупнейших стран мира в 1954 г. и перспективы на 1970 г., а также данные о произ-ве цемента на душу населения и о росте выпуска цемента с 1890 по 1954 г. Подробно изложены данные о производительности и технич. оснащении цементной пром-сти Западной Германии.

И. С.

**72465. Новый цементный завод в Неаполе.**— (La nouvelle cimenterie de Posillipo de la «Cementir» équipée à Naples par la société F. L. Smidth.—), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 180—183 (франц.)

Производительность з-да составляет 420 000 т и будет доведена до 630 000 т. Выпускается 70% цемента марки 500 и 30% марки 680. Вблизи цементного з-да находится металлургич. з-д, откуда получают гранулированный и основной доменный шлак. На з-де установлена вращающаяся печь длиной 130 м, диам. 3,60 м, производительностью 550 т/сутки. Для подсушки шлака и пушколоны смонтированы два сушильных барабана длиной 8 м и диам. 2,90 м, производительностью 40 т/час.

И. С.

**72466. Некоторые крупные установки, построенные за границей французской фирмой Fives-Lille.**— (Quelques belles installations francaises à l'étranger réalisées par la compagnie de Fives-Lille.—), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 175—179 (франц.)

Приведена характеристика построенной в Бельгии самой большой в мире вращающейся печи длиной 165 м и диам. 4,50/4,00 м, производительность которой равна 1200 т клинкера в сутки. На том же з-де строится 2-я печь длиной 165 м и диам. 5,30/4,80 м, которая будет выпускать 1800 т клинкера. Фирма строит 4 з-да в Турции и 2 з-да в Ираке. Приведены технологич. схемы и краткая характеристика оборудования этих предприятий. Производительность их составит 250—450 т цемента в сутки.

И. С.

**72467. Номограмма для расчетов количества добавки сульфитно-спиртовой барды. Стрелов К. К., Огнеупоры, 1956, № 2, 86**

На основании зависимости  $d = 100D/(a + D(100 - a))$ , где  $a$  — плотность р-ра сульфитно-спиртовой барды в г/см<sup>3</sup>,  $D$  — уд. вес. барды,  $a$  — содержание сухого остатка в р-ре барды в вес. %, построена номограмма, которая позволяет, напр., определить необходимую плотность и кол-во р-ра барды, зная содержание барды в массе и влажность массы и, наоборот, можно находить кол-во барды для получения р-ра барды необходимой плотности.

В. З.

**72468. Цементная промышленность Франции. Качанова Е. Б., Цемент, 1956, № 2, 32**

Произ-во цемента в 1955 г. составило 10,6 млн. т, что дает 225 кг на душу населения. В 1954 г. действовало 60 цементных з-дов со средней годовой мощностью з-да 205 тыс. т (лишь у двух з-дов мощность превышает 500 тыс. т); среднегодовая выработка на одного рабочего составляет 835 т. Преобладает мокрый способ

произ-ва. Обжиг преимущественно ведется во вращающихся печах длиной до 150 м. Примерно 90% цемента затаривается. На долю обыкновенного портландцемента приходится 65,5% от общего выпуска, шлакопортландцемента и известковошлакового цемента 27%, быстротвердеющего и высокопрочного цемента 3,4%, глинозелистого, белого и гипсошлакового цемента 2,3% и класочных цемента 2,3%. Прочностные испытания производятся в р-рах пластичной консистенции. Допускается введение при помолу 1% добавки  $\text{CaCl}_2$ .

**72469. Развитие цементной промышленности Франции.** Фабр (L'évolution de l'industrie cimentière française. Fabre R.), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 22—38 (франц.)

Приведен подробный экономич. обзор развития произ-ва цемента за 1900—1954 гг. Рассмотрено географич. размещение цементной пром-сти Франции. Приведена карта потребления цемента по районам страны. Рассмотрены изменение цен на цемент по годам, построение пром-сти, средняя производительность з-дов в различные годы, потребление топлива и электроэнергии.

И. С.

**72470. Развитие цементной промышленности Франции.** Лафюма (Evolution de l'industrie cimentière française sur le plan des recherches et sur le plan technique. Lafuma H.), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 39—47 (франц.)

Обзор развития цементной пром-сти. В настоящее время Франция занимает по потреблению цемента на душу населения 18-е место. Задачей ближайших лет является расширение применения доменных шлаков, выпуск быстротвердеющих цемента и цемента, обеспечивающих надежную службу сооружений.

И. С.

**72471. О производстве цемента в Европе и Африке.** Часть II. Йосии (歐阿セメントの旅完. 2. 完. 吉井豊藤丸), セメントコンクリート, Сэмэнто конкрито, Cement and Concrete, 1955, № 101, 39—44 (япон.)

Часть I см. РЖХИМ, 1956, 26442.

**72472. Исследование измельчения сырьевых материалов или клинкера открытым и замкнутым циклом.** Конт (Etude sur le broyage des matières crues ou du clinker en circuit ouvert et en circuit fermé. Comte J.), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1956, № 486, 61—66 (франц.; рез. англ.)

На американском з-де были проведены сравнительные испытания по измельчению клинкера открытым и замкнутым циклом. Часовая производительность установки и качество цемента оказались выше при работе по замкнутому циклу. Производительность установки возросла на 29,8%, а уд. поверхность цемента — на 3%. Дано подробное описание помольной установки, работающей по замкнутому циклу.

И. С.

**72473. Исследование огнестойких стеновых панелей на магнезиальном цементе с использованием магнезии из морской воды.** Наган, Фукумори (海水マグネシアによる建築用マグネシア防火板の試製研究・永井 彰一郎, 福森 泰), 日本建築学会誌, Нихон сию гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1955, 9, № 4, 24—28 (япон.; рез. англ.)

Приведены результаты исследования огнестойких панелей, изготовленных на спец. магнезиальном цементе из легко обожженной магнезии, полученной из морской воды, обожженной ниже 750° доломита, обожженного при 700° отхода произ-ва хризотилового асбеста и древесных опилок. Испытания на огнестойкость и звукоизоляционные свойства показали высокие качества панелей, изготовленных (в ч.): из магнезии 30—50, доломита 20—40, асбестовых отходов 20—40 и опилок или древесной массы 50—100.

И. С.

**72474. Прибор для приготовления цементного теста.** Оганджанова С. С., Петренко А. М., Цемент, 1956, № 2, 31

Прибор для механизированного приготовления цементного теста при стандартных испытаниях цемента по ГОСТ 310-41 (определение нормальной густоты и сроков схватывания), сконструированный слесарем лаборатории Амвросиевского цементного з-да № 1 В. Т. Задырка, представляет собою чашу диам. 340 мм (типа мешалки для перемешивания цементного р-ра), в которой цемент с водой сначала перемешивается скребками в течение 30 сек., а затем растирается лопатками при одновременном перемешивании скребками. Полный цикл перемешивания длится 5 мин. Все процессы автоматизированы.

Е. Ш.

**72475. Соображения о некоторых типах пламени, получающихся во вращающихся печах цементного производства.** Симон (Réflexions sur quelques types de flammes utilisées dans les fours rotatifs de cimenterie. Simon G.), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1956, № 485, 41—43 (франц.)

Рассмотрены факторы, влияющие на характер пламени, получаемого при сжигании мазута. Вязкость мазута на выходе из сопла форсунки должна составлять 3° Е. На светимость пламени, форму и длину факела основное влияние оказывает первичный воздух. В случае применения короткого факела понижается т-ра отходящих газов на 55° и достигается 4% экономии топлива. Необходимо исследовать оптимальный режим сжигания пылевидного топлива.

И. С.

**72476. Интенсификация процессов производства цементного клинкера.** Вейс (Intensivierung der Verfahren der Zementklinkerproduktion. Weiß G.), Silikattechnik, 1956, 7, № 3, 105—107 (нем.)

Приводятся результаты обмена производственным опытом между советскими и германскими инженерами.

Е. Ш.

**72477. Пуск печей с конвейерными кальцинаторами на Криворожском цементном заводе.** Микольский Ю. Н., Белевицкий А. М., Винштейн Э. С., Цемент, 1956, № 2, 12—14

Приводится характеристика вращающейся печи с конвейерным кальцинатором. В качестве топлива используется коксовый газ с теплотворной способностью 4000 ккал/м³. Проектная производительность печи 12,5 т/час; уд. расход тепла 1100 ккал/кг. Опыт эксплуатации печей показал, что основное влияние на режим их работы оказывает качество гранул. Рекомендуются гранулы, содержащие влагу в пределах 11—12%. Производимый цемент характеризуется высокой начальной прочностью и медленным последующим ее нарастанием. Прочность в 3-суточном возрасте составляет 70—75% от 28-суточной. Наивысшая марка цемента «475». Трудности в эксплуатации системы имеют место на участке перехода материала с конвейерного кальцинатора во вращающуюся печь, где материал соприкасается с неподвижной футеровкой, чем затрудняет его продвижение.

Е. Ш.

**72478. Печи. Часть II. Печь для обжига цемента.** Сообщения 2—11. Йосии (窯炉セメントを焼く窯. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11. 吉井豊藤丸・窯業協会誌, Ege kékayisi, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 691, 59—61; № 692, 138—141; № 693, 216—221, № 694, 299—302; № 695, 356—358; № 696, 425—427; № 697, 484—486; № 700, 629—633; № 701 679—683, 1955, 63, № 704, 27—30 (япон.)

**72479. Предотвращение образования трещин в зоне рекуператорных лежек вращающейся печи.** Быстров С. Н., Цемент, 1956, № 2, 30

Описание конструкций и метода крепления брони из листового металла толщиной 15 мм, перекрывающей все пространство между окнами для лежек рекуператоров и предотвращающей образование трещин в обечайках корпуса вращающихся печей с рекуператорными холодильниками.

Е. Ш.

**72480.** Исследование возможности снижения расхода цемента при цементации мелких песков за счет добавок доломитовой муки и молотой сланцевой золы. Шумахер Л. Л., Евсенева В. М., Маслова Л. Е., Елина Р. Ф., Федотова Р. Д., Горяинова О. А., Пастухова Н. П., Израилев В. Н., Сб. студ. науч. работ. Саратовск. автомоб.-дор. ин-т, 1956, № 2, 36—46

При цементации мелких песков грунто-цементных оснований добавка молотой сланцевой золы в кол-ве 10—16% от веса песка позволяет снизить расход цемента в 2—3 раза. Е. Ш.

**72481.** Марка бетона и цемента в новых нормах. Елисаевич (Marka betona i cement u novom standardu. Jelisavčić Ilija), Tehnika, 1956, 11, № 4, 509—512 (серб.; рез. франц.)

Приведены результаты испытания 522 цементов в пластичных образцах согласно новому Югославскому стандарту, а также данные испытания в бетоне 22 цементов. Из приведенного графика следует, что марка бетона и обозначение класса цемента по новому стандарту являются примерно одинаковыми при том же цемента и одинаковых условиях хранения образцов. И. С.

**72482.** Пыль из цементной печи как сырье для химической промышленности. Анджеевский, Гжинович, Микула (Pył z pieca cementowego jako surowiec dla przemysłu chemicznego. Andrzejewski Roman, Grzywnowicz Jan, Mikuła Kazimierz), Cement, Wapno, Cips, 1955, 11, № 4, 75—80 (польск.)

Содержащийся в пыли К находится в виде растворимых в воде сульфата и карбоната К, которые могут быть извлечены из пыли по мокрому способу в спец. аппарате или путем сухой флотации. Полученная окись К может быть использована для получения комбинированных фосфорно-калийных удобрений или для получения алюмината К, перерабатываемого на карбонат К и чистый глинозем. S. Sommer

**72483.** Новое технологическое оборудование для цементных заводов. Никулин К. В., Лурье Ю. С., Цемент, 1956, № 2, 4—11

Указывается, что строительство цементных з-дов производительностью > 1 млн. т может быть обеспечено лишь при наличии нового высокопроизводительного оборудования. Описана технологич. схема мощного цементного з-да с тремя вращающимися печами размером 4,5 × 170 м. Приводятся данные о максим. производительности вращающихся печей, работающих по мокрому способу произ-ва, на зарубежных цементных з-дах. Рассматриваются требования к современному помольному, сушильному и дробильному оборудованию, а также к складскому и транспортному хозяйству. Е. Ш.

**72484.** Обжиг цементного клинкера во взвешенном слое. Ходоров Е. И., Косарева В. И. (Wypal klínku cementowego w stanie zawieszenia w gazie. Chodorow E. I., Kosarewa W. I.), Cement, Wapno, Gips, 1956, 12, № 1, 21—25 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 32261

**72485.** Лаборатории исследовательского центра промышленности гидравлических вяжущих веществ. Жуазель (Les laboratoires du centre d'études et de recherches de l'industrie des liants hydrauliques. Joisel A.), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 65—74 (франц.)

Описана структура и лабор. оборудование исследовательского центра. И. С.

**72486.** О сокращении срока твердения цемента. Андреев Н. Н., Гельфман Г. Н., Нефт. х-во, 1956, № 5, 9—13

При цементации обсадных колонн рекомендуется применять р-р тампонажного цемента с низким В/Ц

(0,3—0,36) добавкой сульфитно-спиртовой барды и поваренной соли, ускоряющей твердение. Е. Ш.

**72487.** О применении высокопрочного портландцемента. Борнштейн, Мюль (Über die Verwendung von hochwertigem Portlandzement. Bornschein Gerhard, Mühl Kurt), Silikattechnik, 1956, 7, № 5, 216 (нем.)

Применение высокопрочного портландцемента позволяет сокращать сроки распалубки изделий, экономить цемент, уменьшать кол-во усадочных трещин, получать более плотные и менее водопроницаемые бетоны. Е. Ш.

**72488.** Как определять качество цемента. Манш (Comment déterminer la valeur d'un ciment. Manche H.), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1956, № 486, 55—60 (франц.; рез. англ.)

Произведено систематич. сравнение результатов испытания на сжатие различных цементов в трамбованных и пластичных образцах (по бельгийскому и французскому стандартам) с результатами испытания бетона на тех же цементах. Автор приходит к выводу, что испытание цементов в р-рах не дает возможности оценивать прочность бетонов, хотя при испытании указанными способами порядок расположения цементов по прочности остается неизменным. Более близкие результаты к данным, получаемым при испытании цемента в бетоне с низким В/Ц, уложенном вибрированием, дает испытание в трамбованных образцах. И. С.

**72489.** Исследование основного кремнеземистого цемента. Феррари (Le attitudini del cemento silicobasico. Ferrari F.), Cemento, 1955, 52, № 9, 11—20 (итал.)

Приведен обзор работ по изучению изменения объема, деформативных свойств, проницаемости и постоянства объема цементного камня. Библ. 63 назв. Предыдущ. сообщ. См. РЖХим, 1956, 36718. И. С.

**72490.** Исследование гидротермального разложения магнезии для изготовления соляной кислоты и магнезального цемента. Нагана, Иёда (舌汁の水熱分解に関する研究・永井彰一郎, 伊豆田敏雄), 日本薬学会誌, Нихон сэн гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1955, 9, № 4, 2—9 (япон.; рез. англ.)

Твердый  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  нагревали при 350—600° в течение 60—150 мин. и пропускали острый пар.  $HCl$  (к-та) и водяные пары из реторты охлаждали и получали 15—20%-ный р-р к-ты. Степень разложения зависит главным образом от т-ры нагрева и парового дутья. Максим. разложение (95—98%) достигается при нагревании до 600° и подаче дутья в течение 50—70 мин. В разложившемся остатке содержалось 3—8  $MgO$ :  $MgCl_2$ : 0,3—3  $MgSO_4$ . Исследовали возможность применения его в качестве магнезального цемента. Остаток должен быть смешан с легко обожженной магнезией или хлористым магнием для получения смеси состава: 6—8  $MgO$ :  $MgCl_2$ : 0,2—0,4  $MgSO_4$ : 13—15  $H_2O$ , обладающей способностью хорошо твердеть. И. С.

**72491.** Применение геле-цементов облегчает буровые работы. Мак-Ичерн (Gel cements give better perforated completions. McEachern F. D.), World Oil, 1955, 141, № 6, 175—177 (англ.)

Приведены краткие данные об эффективности применения геле-цементов, представляющих собой смесь портландцемента с бентонитом в кол-ве до 16 вес. %. И. С.

**72492.** Предельное содержание окиси магния в шлакопортландцементе. Аппиано (Il contenuto limite dell'ossido di magnesio nel cemento d'alto forno. Appiano M.), Cemento, 1956, 53, № 2, 3—6 (итал.; рез. франц., англ.)

Считая, что нормы содержания  $MgO$  в цементах слишком жесткие, автор предпринял длительное исследование стойкости шлакопортландцементов, изготовленных на шлаках с высоким содержанием  $MgO$ . Исследование,



продолжавшееся 10 лет, показало, что шлакопортланд-цементы с высоким содержанием MgO являются совершенно стойкими. И. С.

**72493. Применение статистических методов в цементной промышленности. Джасперс** (Application des méthodes statistiques en cimenterie. Jaspers M. J. M.), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 88—109 (франц.)

Рассмотрено приложение статистич. методов к решению конкретных задач, связанных с технологией производства цемента. Приведены примеры расчетов. И. С.

**72494. Вода, связываемая цементом. Хайден** (Das vom Zement gebundene Wasser. Hayden R.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 3, 120—122 (нем.; рез. англ., франц.)

Разработан способ отделения воды, не связанной цементом в процессе гидратации, посредством кипячения в течение часа навески цемента в ~3 г со 100 мл 96%-ного спирта. Затем навеску цемента переносят на пористый стеклянный фильтр, после чего высушивают при 105°. Из обработанной таким способом массы берут навеску, которую прокалывают и определяют в ней связанную воду. Способ пригоден для цемента, не подвергшегося карбонизации. Приведен пример расчета кол-ва связанной воды. И. С.

**72495. Экспрессное определение количества гипса в цементе катионитовым методом. Богданова И. В.**, Цемент, 1956, № 2, 27—28

Предлагается применение объемного катионитового метода, основанного на явлении ионного обмена между органич. реагентом — катионитовой смолой и р-рами солей и отличающегося простотой и быстротой выполнения (35—40 мин.) и большой точностью определения. Ошибка, по сравнению с весовым методом, не превышает 0,15—0,20% абс. Катионит многократно используется и служит в течение года и более. Е. Ш.

**72496. Исследование сырья для производства портландцемента. Ги, Беккер** (Examen des matières premières destinées à la fabrication du ciment portland. Guye F., Becker F.), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 75—83 (франц.)

Описаны методы, применяемые при исследовании сырьевой смеси, и новые способы изучения ее структуры. Рассмотрен способ расчета сырьевой смеси методом последовательных приближений. Описан способ оценки склонности сырьевой муки к грануляции, заключающийся в изготовлении трамбованных цилиндров  $d = 50$  мм,  $h = 40$  мм из нее с различным кол-вом воды и в определении кажущейся плотности и прочности при сжатии. Как правило, максим. плотности соответствует максим. прочность цилиндров. Необходимо добавлять к сырьевой смеси такое кол-во воды, которое соответствует получению образцов максим. прочности. Для экспериментов по обжигу клинкера рекомендуется лабор. камерная печь, отапливаемая мазутом, в которой можно обжечь 8 кг сырьевой смеси. Для оценки склонности твердых в-в к хим. р-циям рекомендуется определять уд. поверхность путем измерения адсорбции паров метанола. При изучении сырья рекомендуется использовать дифференциальный термич. анализ, реологич. измерения водн. суспензий и рентгеноструктурный анализ. И. С.

**72497. Ускоренные методы испытания цемента. Пенчев** (Ускорени методи за изпитване на цимента. Пенчев П.), Рационализация (Бълг.), 1956, 6, № 2, 38—42 (болг.)

Рассматриваются различные методы ускоренного испытания цемента, применяемые в Советском Союзе и Болгарии. Точность всех методов различна для цементов различных з-дов, поэтому целесообразно в лабораториях цементных з-дов определять коэфф., характеризующие выпускаемый цемент. Однако и в этом случае

ускоренные методы испытания не могут полностью заменить стандартные методы испытания цемента. В. Р.

**72498. Определение теплоты гидратации цементов растворением в соляной кислоте. Бризи** (Determinazione del calore di idratazione dei cementi per soluzione in acido cloridrico. Brisi Cesare), Ind. ital. cemento, 1956, 26, № 3, 58—60 (итал.)

Проведены опыты на четырех цементах различного минералогич. состава, подтвердившие возможность определения теплоты гидратации методом растворения в 6N соляной к-те вместо обычно применявшейся смеси азотной и плавиковой к-т. При этом отпадает необходимость в использовании платинового калориметрич. сосуда. Расхождения в результатах определения теплоты гидратации образцов 28-дневного возраста составляют 0,8—2,5%. И. С.

**72499. Сульфатостойкость высокомарганцовых шлакоцементов и роль сульфида марганца при твердении этих цементов. Кутателадзе К. С., Шапакидзе В. Н.**, Тр. Ин-та металла и горн. дела. АН Груз. ССР, 1956, 7, 231—238

Высокомарганцовые шлаки, в частности силикомарганцовые, повышают сульфатостойкость портландцемента. Марганец, находящийся в шлаке в виде сульфида, является активизирующим компонентом при твердении шлакопортландцемента. Г. К.

**72500. Новый способ определения содержания свободной окиси кальция в цементе при одновременном наличии в нем свободной гидроксидной окиси кальция. Эзенвейн** (Ein neues Verfahren zur Bestimmung von freiem Kalziumoxyd neben freiem Kalziumhydroxyd in Zementproben. Esenwein P.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, 22, № 2, 39—40 (нем.; рез. франц.)

Предлагается применение модифицированного метода Пенфильда для определения содержания в цементе свободного гидрата CaO. Содержание свободной CaO вычисляется по разности между общим содержанием в цементе свободной окиси [CaO + Ca(OH)<sub>2</sub>], определяемой, напр., по гликолатному методу, и содержанием свободного гидрата CaO. Г. К.

**72501. О содержании SO<sub>3</sub> в гидратированном цементе.**

**Блондье** (Au sujet de la teneur en SO<sub>3</sub> dans le ciment hydraté. Blondiau Léon), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1956, № 486, 53—54 (франц.; рез. англ.)

Приведены результаты опытов по выяснению содержания SO<sub>3</sub> в цементном р-ре в зависимости от содержания в исходном цементе. Найдено, что при содержании 3,5% SO<sub>3</sub> в цементе в цементном р-ре его содержится < 0,50 г/л. Изучая скорость связывания SO<sub>3</sub> в доменном цементе, содержащем 5% SO<sub>3</sub>, автор установил, что SO<sub>3</sub> полностью связывается в течение 7 дней. Поэтому нормы на содержание SO<sub>3</sub> в цементе, принятые ASTM, являются слишком жесткими. И. С.

**72502. Материалы по физико-химическому исследованию минеральных вяжущих веществ. Сообщение 1.**

**О химическом составе цементных мергелей новых месторождений Воронежской области. Яковлев А. Г.**, Тр. Воронежск. зовет. ин-та, 1956, 13, 221—229

Приводятся хим. составы открытых в 1954—1955 гг. в бассейне среднего течения реки Дон новых месторождений известковых мергелей, пригодных для произ-ва портландцементов (титр 78—79), романцементов (титр 60—80) и гидравлич. известки (титр 79—90). Е. Ш.

**72503. Внедрение радиоактивных изотопов в цементную промышленность. Хогребе, Леман** (Einsatz von Radioisotopen in der Zement-Industrie. Hogrebe K., Lehmann W. S.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 4, 133—139 (нем.; рез. англ., франц.)

Радиоактивные изотопы (жесткие  $\gamma$ -лучи) применялись при уточнении режимов работы вращающихся печей. При помощи Co<sup>60</sup> замерялась степень загрузки вра-

шающихся печей и влияние на степень загрузки различных встроенных в печь устройств. Методика определения: у одной боковой поверхности печи устанавливался источник  $\gamma$ -лучей (бомба с радиоактивным  $\text{Co}^{60}$ ), а у противоположной боковой поверхности печи с помощью Г.—М. счетчика замерялась интенсивность остаточных импульсов после прохождения  $\gamma$ -лучей через стенки печи и толщу материала. Траектория полета золы во вращающейся печи (зона присадки золы) определялась путем введения  $\text{La}^{140}$  совместно с угольной пылью через форсунку печи и определения кол-ва импульсов на разных участках по длине печи. Установлено, что наибольшее кол-во золы осаждается на расстоянии 28 м от форсунки. Применявшиеся малые дозы радиоактивных в-в безопасны для обслуживающего персонала. Е. Ш.

**72504. Влияние качества порландцементного клинкера на начальную прочность шлакопортландцемента. Блондиу (Influence de la qualité du clinker à ciment Portland sur les résistances initiales du ciment de haut fourneau. Blondiau Léon), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1955, № 478—479, 193—200 (франц.)**

Экспериментально показано, что применение клинкера с коэфф. насыщения по Ли порядка единицы не приводит к увеличению начальной прочности цемента и ухудшает его стойкость к агрессивным воздействиям. Качество клинкера оказывает меньшее влияние на качество цемента, чем свойства шлака, тонкость его помола и содержание сульфата кальция. Оптимальный по составу клинкер должен иметь коэфф. насыщения по Ли порядка 0,90, свободная известь должна отсутствовать или содержаться в очень небольшом кол-ве, содержание  $\text{C}_3\text{A}$  по Боггу 13%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 47871. И. С.

**72505. Керамзит — новый легкий строительный материал. Никитин (Keramzit — nová lehká stavební hmota, Nikitin A.), Stavivo, 1956, 34, № 5, 165—171 (чеш.; рез. русс., нем.)**

Приводятся результаты лаборатор. и полувзаводских исследований вспучивания глин. Описываются влияние хим. состава и структурных свойств глин на параметры вспучивания и методика выбора глин для произ-ва керамзита. Описаны свойства керамзита и технология произ-ва керамзитового гравия и штучных керамзитовых изделий. Приводятся технико-экономич. показатели. Е. Ш.

**72506. Легкие заполнители для бетона. Янкелев Л. Ф., Строит. пром-сть, 1956, № 4, 47—49**

Приводятся сведения о кол-ве выпускаемых в США легких заполнителей и краткое описание технологии их произ-ва. Г. К.

**72507. Германский стандарт DIN 1164. Проект. Классификация и применение промышленных норм на бетонных заводах. Кёберих (Die deutsche Industriennorm DIN 1164, ihre Güteklassen und deren Anwendung in Betonwerken. Köberich F.), Betonstein-Ztg, 1956, 22, № 5, 245—250 (нем.; рез. англ., франц.)**

Приводится классификация цемента по Германским промышленным нормам DIN 1164 (Z «225», Z «325» и Z «425») и требования, предъявляемые к ним. Описано влияние минералогич. состава клинкера и тонкости его помола на динамику нарастания прочности и конечную прочность пластичных р-ров. Приводятся примеры большой эффективности цемента Z «425» для произ-ва бетонных и железобетонных изделий. Так, напр., при расходе цемента в  $360 \text{ кг/м}^3$  и выдержке бетона в течение 12 час. при 45° достигается предел прочности при сжатии бетона в  $500 \text{ кг/см}^2$ . Е. Ш.

**72508. Шлаковая пемза — заполнитель бетона. Лавин В., Элинзон М., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 4, 20—21**

**72509. Автоклавные ячеистые бетоны на основе пены. Кудряшев И. Т., Бетон и железобетон, 1956, № 4, 130—132**

**72510. Легкий бетон «холлит». Хамер (Licht beton met hollith. Hamer G. J.), Cement, 1956, 8, № 15—16, 377—380 (голл.; рез. англ., франц., нем.)**

Описано изготовление холлита, представляющего собой камневидный материал, состоящий из пористых и твердых зерен. Сырьем для его изготовления служит церолит, добываемый из угольных шахт. По хим. составу холлит представляет собой алюмосиликат, содержащий 54%  $\text{SiO}_2$  и 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Его подвергают спеканию в спец. установке. Об. вес материала 1,2—1,1  $\text{кг/дм}^3$ . Холлит служит в качестве заполнителя в легком бетоне. Состав бетона по объему: 1 : (0,5—2,5) : 5; В/Ц = 0,9—1,25, об. в. 1,31—1,58  $\text{кг/дм}^3$ ,  $R_{\text{сж}}$  75—98  $\text{кг/см}^2$ . И. С.

**72511. Бетоны на легком заполнителе — карагандите. Протас Л. Е., Нагорный А. И., Бетон и железобетон, 1956, № 4, 137—138**

Приводятся технич. требования к карагандиту и характеристика свойств, полученных на его основе бетонов. Объемный вес карагандитобетона составляет 800—1400  $\text{кг/м}^3$ , предел прочности при сжатии 45—170  $\text{кг/см}^2$ , коэфф. теплопроводности 0,26—0,53  $\text{ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$  и морозостойкость свыше 15 циклов. Г. К.

**72512. Влияние размеров образца на усадку и ползучесть бетона. Карапетян К. С., Изв. АН Арм. ССР. Физ.-матем., естеств. и техн. н., 1956, 9, № 1, 87—100 (рез. арм.)**

Экспериментально установлено, что величины деформаций усадки и ползучести бетона обратно пропорциональны размерам испытываемых конструкций. Деформации бетонов, предназначенных для службы в массивах, могут быть изучены в лабор. условиях на малых образцах при предохранении их от высыхания. В этом случае деформации малых образцов примерно равны деформациям в массивах. Е. Ш.

**72513. Деформативные свойства крупнопористого беспесчаного бетона. Серингюлян В. В., Тр. науч. корреспондентов Ин-та строит. дела АН ГрузССР, 1956, 1, 23—39**

Определялись следующие параметры крупнопористого бетона: модули полных деформаций при сжатии, растяжении и изгибе; модуль упругих деформаций при сжатии; предел прочности при сжатии, растяжении и изгибе; предельная сжимаемость и растяжимость и предельная деформативность при изгибе; ударная вязкость. Г. К.

**72514. Анализ свежензготовленной бетонной смеси. Бёмер (Analyse av fersk betong. Böhmer Johan F.), Tekn. ukebl., 1956, 103, № 23, 521—526 (норв.; рез. англ.)**

Описаны два способа эксперим. проверки состава бетонной смеси, для определения которого с ошибкой, не превышающей 3%, воду удаляют обработкой навески спиртом и последующим его выжиганием. Цемент отделяют просеиванием навески через сито. Приведены примеры расчета. И. С.

**72515. Новый способ изображения состава литого бетона. Левьян (Nueva forma de representación del hormigón fresco. Representación triangular o baricéntrica. Leviant I.), Ingeniería, 1954, 58, № 943, 115—124 (исп.)**

Изложен способ изображения состава свежего литого бетона при помощи треугольной диаграммы; вершины равнобедренного треугольника представляют собой абс. объемы наполнителей, цемента и жидкости (вода + воздух). Приведен способ расчета состава бетонной смеси по максим. плотности, содержания в бетоне воды и воздуха, влияния вакуумирования и вибрирования бетона. С. Г.

**72516. Об изготовлении сборных пемзобетонных деталей для дымовых труб жилых зданий. Глэклер (Über die Herstellung von Formstücken aus Bimsbeton**

für Haus-Schornsteine. Glöckler H.), Betonstein-Ztg, 1956, 22, № 5, 251—254 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводятся требования Германских промышленных норм DIN 18 150 к изделиям из легких бетонов с поперечным сечением до 700 см<sup>2</sup>. Детали дымовых труб характеризуются пределом прочности при сжатии  $\geq 50 \text{ кг/см}^2$  (для отдельных образцов  $\geq 40 \text{ кг/см}^2$ ); максимально допускаемой величиной газопроницаемости ( $< 10 \text{ мм вод. ст.}$ ); об. весом при толщине стенок  $\geq 80 \text{ мм} \leq 1,2 \text{ т/м}^3$ , а при толщине стенок  $\geq 10 \text{ мм}$  (напр., со щелевидными пустотами)  $\leq 1,7 \text{ т/м}^3$  (наибольшие значения для отдельных образцов  $\leq 1,8 \text{ т/м}^3$ ). Приводится описание методики определения газопроницаемости. Эксперим. путем установлено, что детали дымовых труб могут изготовляться из пемзобетона. Низкая газопроницаемость бетона достигается при этом увеличением содержания мелких зерен заполнителей и затворением бетонных смесей большим кол-вом воды. Е. Ш. 72517. Вакуумбетон. Хейшкель (Saugbeton. Heuschkel M.), Bauplanung und Bautechnik, 1955, 9, № 11, 483—488 (нем.)

Дается описание процесса вакуумирования бетонных смесей и вакуумной установки. Рекомендуется сочетать вакуумирование смеси с ее вибрацией. Установлено, что в этом случае прочность на сжатие вакуумбетона дополнительно повышается на 10%. Отмечаются следующие преимущества вакуумбетона: сокращение сроков строительства, уплотнение поверхности бетона, уменьшение усадочных деформаций, экономия опалубки. Г. К. 72518. Пластичные бетоны в предварительном напряжении керамических перекрытиях. Бланк (Les bétons plastiques dans les planchers précontraints en céramique. Blanquet André), Tuiles et briques, 1956, № 25, 16—17 (франц.)

Приведены краткие данные о кол-ве воды, поглощаемой из бетонной смеси при изготовлении балок из керамич. материалов с бетоном. И. С. 72519. Легкий бетон с золой. Галеев И. Г., Бетон и железобетон, 1956, № 4, 136—137

Установлено, что при использовании золы-уноса в сочетании с крупным пористым заполнителем (керамзитом, термозитом, шлаком крупностью 10—40 мм) и цементом при автоклавной обработке или пропаривании может быть получен морозостойкий бетон с об. в. 1030—1245 кг/м<sup>3</sup> и пределом прочности при сжатии: при расходе цемента в 125 кг/м<sup>3</sup> 59—78 кг/см<sup>2</sup>, при расходе цемента в 160 кг/м<sup>3</sup> 85—126 кг/см<sup>2</sup>. Расход золы составляет 400—450 кг/м<sup>3</sup>. Г. К. 72520. Газобетон с применением пергидроля. Кайсер Л. А., Кевеш П. Д., Бетон и железобетон, 1956, № 4, 132—135

Предлагается применять в качестве газообразователя технич. перекись водорода-пергидроля (ПВП) (конц-ии 28—30%). Газобетон на ПВП характеризуется прочностью на сжатие 120 кг/см<sup>2</sup>, об. в. 1200 кг/м<sup>3</sup>, коэфф. теплопроводности в сухом состоянии 0,17 ккал·м·час<sup>-1</sup>·град. Расход цемента на 1 м<sup>3</sup> составляет 300 кг, песка тонкогомолотого 600 кг, ПВП 9 л, воды 310 л. Обязательно применение цемента марки не ниже «500», помол песка до степени тонкости помола цемента, высокое содержание SiO<sub>2</sub> в песке. При разложении ПВП выделяется в 10 раз меньше газа, чем при применении алюминиевой пудры; газовыделение на ПВП заканчивается через 7—10 мин., а на алюминиевой пудре — через 1—2 часа. Вспучивание газобетона на ПВП возможно при водовязущем отношении не выше 0,35—0,4, а на алюминиевом порошке 0,5—0,6. ПВП является ускорителем схватывания цементного теста. Заметной коррозии форм, оборудования и арматуры не наблюдается. Г. К. 72521. Некоторые соображения об исследовании бетонов плотини Mauvoisin. Рамбер, Расин (Quelques considérations a propos de l'étude des bétons du bar-

rage de Mauvoisin. Rambert O., Racine C.), Bull. techn. Suisse romande, 1956, 82, № 6, 77—93 (франц.)

Исследование исходных материалов и подбор состава бетона для плотини объемом 2 млн. м<sup>3</sup> и высотой 237 м. Крупный и мелкий заполнитель готовили на строительстве дроблением гравия с последующей промывкой и рассеванием на фракции 0—4; 4—10; 10—30; 30—60 и 60—120 мм. Установлена зависимость между модулем упругости и пределом прочности при сжатии бетонных призм 20×20×20 см. Она выражается ур-нием  $E = 665 R / (320 + R)$ . Приведены графики зависимости  $R_{сж}$  бетона от размера испытываемых образцов — кубов, призм и цилиндров:  $R_b = a(R_c - b)$ , где  $R_b$  — предел прочности образцов высотой и длиной стороны (диаметра)  $c$ ,  $R_c$  — предел прочности образцов, у которых  $h = c$ . Постоянные  $a$  и  $b$  вычисляются по ф-лам;  $a = 1 - 0,22 \times (1 - c/h)$ ,  $b = 1,04(1 - c/h) \text{ кг/см}^2$ . Для бетонирования плотини были выбраны два состава бетона: для наружной части бетон с расходом цемента 250 кг/м<sup>3</sup>, а для ядра — бетон с расходом цемента 160 кг/м<sup>3</sup>. Марка бетона оценивалась в 90-дневном возрасте. Введение в бетонную смесь воздухововлекающих и комбинированных добавок (пластификатор + воздухововлекающая добавка) показало, что влияние ошибки в дозировании добавок на прочность бетона и разброс прочности отдельных образцов значительно больше в случае применения комбинированной добавки. Исследовались тепловыделение, усадка и нарастание прочности бетона на портландцементе и пуццолановом портландцементе различной тонкости помола: обычной и грубой (остаток на сите 900 от/см<sup>2</sup> 1%). Тепловыделение портландцемента нормального помола в годичном возрасте составило 84 кал/г, грубопомолотого 80 кал/г и пуццолановых 76—82 кал/г. Портландцемент и пуццолановый цемент грубого помола давали бетон с пониженной на 5—10% прочностью. Бетон на пуццолановом портландцементе обладал повышенной усадкой. На основании технико-экономических соображений было признано невыгодным применять пуццолановый портландцемент. И. С. 72522. Исследование свойств неуплотненного бетона с наполнителем из термозита. Веше (Versuche an Schüttbeton aus Hüttenbims. Wesche C. K. H. L.), Stahl und Eisen, 1956, 76, № 1, 27—30 (нем.)

При исследованиях с использованием термозита (Т) фракции 4—12 мм обнаружено, что бетон, приготовленный с добавкой песка из Т, обладает ухудшенными свойствами. При нормальном содержании цемента бетон на Т может иметь удовлетворительные показатели лишь при добавке природного песка. Изучены зависимости между оптимальным содержанием воды в бетоне в момент укладки и влажностью наполнителя, между прочностью затвердевшего бетона и его плотностью, прочностью бетона и содержанием цемента в нем. Е. В. 72523. Обсуждение доклада «Добавки к бетону». Мак-Клинан, Скрипчер (Discussion of a report by A.C.I. Committee 212: Admixtures for concrete. McClenahan W. T., Scripture E. W., Jr), J. Amer. Concrete Inst., 1955, 27, № 4, Part 2, Disc. 51—5 (англ.)

Кратко излагается содержание выступлений по вопросу добавки к бетону. См. РЖХИМ, 1955, 24316. И. С. 72524. Бетоны с воздухововлекающими добавками. Американский опыт. Прис (Les bétons à entraîneurs d'air. L'expérience américaine. Preece E.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 128—130 (франц.)

Воздухововлекающие добавки (ВД) применялись уже в течение 20 лет. Сооружения из бетона с ВД хорошо противостоят попеременному замораживанию и оттаиванию и сульфатной агрессии. При введении ВД в цемент-



ном камне образуются равномерно распределенные воздушные пузырьки диаметром от нескольких  $\mu$  до 75  $\mu$ . Изучалось влияние 1—6% вовлеченного воздуха на  $R_{сж}$  и  $R_{изг}$  бетона. В зависимости от заполнителя и расхода цемента  $R_{сж}$  изменяется по сравнению с эталоном от  $\pm 7,3\%$  до  $-4,2\%$ . Образцы бетона с ВД снизили свою прочность на 50% только после 1000 циклов замораживания, тогда как эталонные образцы разрушились после 50 циклов. В военном строительстве США для бетона дорожных одежд и бетона, соприкасающегося с почвой и водой, применение воздухововлекающих добавок является обязательным. Содержание вовлеченного воздуха нормируется в пределах 4—7%. Введение ВД требует тщательного дозирования составляющих бетона и в особенности добавок.

**72525. К вопросу о коррозии цементного бетона и строительного раствора в силосных сооружениях. Минас А. И., Мартыненко П. Е., Изв. АН КазССР, сер. горн. дела, металлургии и обогащения, стройматериалов, 1956, № 8, 66—78 (рез. казах.)**

Исследовано влияние на  $p$ -ры с различными вяжущими в-вами молочной и уксусной  $k$ -т как в отдельности, так и их смеси (6,5:3,5 вес. ч.).  $P$ -ры  $k$ -т во всех случаях имели  $pH$  3,0. Полная потеря прочности малыми образцами (1  $\times$  1  $\times$  5 см) наступала: при применении портландцемента и ангидритового цемента в возрасте 3 месяцев, пуццоланового портландцемента — в возрасте 9 месяцев. Образцы на кислотостойком цементе к 18-месячному возрасту потеряли от 67 до 80% прочности. Из примененных жидкостей наиболее агрессивным оказался  $p$ -р уксусной  $k$ -ты, за ним следует  $p$ -р смеси молочной и уксусной  $k$ -т и далее —  $p$ -р молочной  $k$ -ты. Обследование трех силосных башен в колхозах вблизи г. Алма-Аты, построенных  $\sim 20$  лет тому назад из гранитных плит на цементном  $p$ -ре и оштукатуренных изнутри тем же  $p$ -ром, показало, что слой цементной штукатурки имел весьма светлый оттенок, местами почти белый. На отдельных участках он отвалился, на других шелушился, имел весьма малую прочность (тупой кончик карандаша при малом нажатии рукой оставлял глубокую борозду). Большая часть слоя штукатурки все же сохранилась и при легких ударах молотка удерживалась на камне. Сопrotивляемость отдельных клинкерных минералов действию смеси молочной и уксусной  $k$ -т почти одинакова, поэтому целесообразно назначение спец. минералогич. состава портландцемента для силосных сооружений. Добавка мылонафта, хлопкового мыла и сульфитно-спиртовой барды не оказала защитного действия. Защитный эффект был получен при обмазке жидким  $p$ -ром битума в бензине (1:4 вес. ч.). Битум проникает вглубь бетона на 3—4 мм и предохраняет его даже при наличии неглубоких механич. повреждений.

**Е. Ш.**

**72526. Водоотделение растворов и бетонов. Блондье (Un phénomène peu connu: le ressuage des mortiers et des bétons. Son influence sur des accidents indirects. Blondiau L.), Rev. mater. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 131—141 (франц.)**

Кратко рассмотрена теория вопроса и приведены расчетные ф-лы для вычисления водоотделения. Приведена характеристика водоотделения цементного теста из портландцементов и шлаковых цементов при  $V/C$  0,25—0,55.

**И. С.**

**72527. О прочности и пластичности бетона. Штаерман Ю. Я., Бетон и железобетон, 1956, № 4, 144—146**

В результате анализа работ В. В. Михайлова, утверждающего, что деформация бетона по существу своему является упруго-пластич., а также работ Лермита, рассматривающего бетон как однородный материал, но учитывающего его пластичность, затем Блейки и Берсфорда, которые сводят весь процесс деформации бе-

тона к образованию в нем микротрещин, автор приходит к выводу о необходимости дальнейших исследований растяженности бетона, однако с замером деформаций на значительно меньших базах. Одновременно необходимо использование также и физ. методов исследования материалов, которые могут вскрыть изменения в структуре бетона и уяснить сущность взаимодействия арматуры с бетоном.

**Г. К.**

**72528. Новые соображения о добавках к бетону.**

**Дюрье (Considerations nouvelles sur les adjuvants du béton. Duriez M.), Rev. mater. constr. et trav. publics, 1955, (1956), № 482—483, 110—127 (франц.)**

Рассмотрены катализаторы гидратации цемента, пластификаторы, воздухововлекающие добавки, покрытия, благоприятствующие твердению бетона, и добавки, придающие бетону непроницаемость. Катализаторы вводятся в кол-ве 1—2% от веса цемента при затворении. Они представляют собой тонкомолотые цементы, предварительно подвергшиеся гидратации при 20—180° и являются затравками — центрами кристаллизации.  $P$ -ры с катализаторами характеризуются более быстрым твердением при неизменной усадке и более высокой конечной прочностью. Для ускорения схватывания  $p$ -ров можно вводить  $Na_2CO_3$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $Na_2SiO_3$  в шел.  $p$ -ре. Кол-во добавок должно быть предварительно уточнено опытом. Большое распространение получили пластификаторы, воздухововлекающие и комбинированные добавки. Значительный интерес представляет использование комбинированных добавок для уменьшения газопроницаемости бетона, что важно, напр., для бетонных силосов для хранения зерна. Покрытия, благоприятствующие твердению бетона, обычно представляют собой эмульсии смол, которые закупоривают капилляры в свежееуложенном бетоне и препятствуют удалению из них воды. Описан способ испытания покрытий, принятый во Франции. Для оценки эффективности покрытия служит коэфф. защиты  $C = 1 - P/T$ , где  $P$  и  $T$  — потери в весе (в %) испытуемого бетонного образца и эталона через определенный срок твердения. Для образцов данного возраста зависимость между  $R_{изг}$  и потерей в весе является линейной. Для увеличения непроницаемости бетона служат покрытия и добавки, изменяющие проницаемость массы бетона. Покрытия должны быть стойки во времени. Наибольшее распространение получили битумные покрытия и флюаты магнез.

**И. С.**

**72529. Капиллярность бетонных изделий. Марилль (La capillarité des bétons manufacturés. Marill L.), Rev. mater. constr. et trav. publics, 1956, № 485, 31—40 (франц.; рез. англ.)**

Поглощение воды бетонными образцами за счет капиллярного подсоса (КП) изучалось в зависимости от расхода воды (158—265 л) и цемента (366—800  $kg/m^3$ ), изменения гранулометрич. состава заполнителей, способа уплотнения бетонной смеси и условий твердения образцов. Исследовали влияние гидрофобных добавок, обработки флюатами, хлорированным каучуком и пропитки битумом. Наибольшее влияние на КП оказывает расход воды на 1  $m^3$  бетонной смеси. Повышенный КП наблюдается при недостаточном расходе воды. Подсос зависит также от расхода цемента, но в меньшей степени. Можно получить бетон с малым КП при расходе цемента 160  $kg/m^3$ . Для получения небольшого КП необходимо применять заполнители хорошего гранулометрич. состава. Содержание наполнителя из частиц размером 40—100  $\mu$  можно увеличивать без опасения. Частицы (не глинистые) порядка 5  $\mu$  в небольшом кол-ве уменьшают КП. Уплотнение бетонной смеси вибрированием оказывает более благоприятное влияние на уменьшение КП, чем трамбование. Введение воздухововлекающих добавок снижает КП при достаточном расходе воды и удовлетворительном гранулометрич.

составе заполнителей. Пропитка бетона воском ликвидирует КП, но прочность бетона снижается. Пропитка эмульсией или нанесение ее на поверхность изделий оказывает очень незначительное влияние на КП. Нанесение флюатов Mg, Zn, Al или Pb уменьшает КП. Хлорированный каучук в виде 5%-ного р-ра в хлорированном р-рителе применяется для защиты бетона, так как он проникает на поверхностный слой бетона и последний перестает поглощать воду.

**И. С. 72530.** О совместном действии поверхностно-активных добавок на свойства бетонов. Энден В. М., Кузнецова Т. В., 13-я науч. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1955, 190—193

Установлено, что при совместном введении сульфитно-спиртовой барды и абиетата Na в бетонные смеси подвижность последних возрастает в разной степени в зависимости от соотношения между добавками и расходом цемента. Кол-во дополнительно удержанного воздуха составляет 2,92—5,85%. Увеличение прочности в ранние сроки возможно путем введения в бетонные смеси небольших кол-в хлористого Ca (0,075%) или хлористого Zn (0,07%).

**Г. К. 72531.** К дискуссии о подборе состава бетона. Эйман (W dyskusji o projektowaniu betonów. Eyma n K.), Inz-ia i budown., 1954, II, № 5, 156—158 (польск.) См. РЖХим, 1956, 55309

**72532.** Развитие технологии бетона. Л'Эрмит (L'évolution de la technologie du béton. L'Hermitte R.), Rev. matr. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 50—56 (франц.)

Отмечается целесообразность исследования гранулометрич. песка, которая оказывает значительное влияние на расход воды, проницаемость и морозостойкость бетона. Уплотнение бетонной смеси вибрированием желательнее осуществлять при частоте 15—20 тыс. кол/мин. За последние 10 лет широкое применение получили добавки к бетону. Можно предполагать, что в ближайшее время будут изготовлять бетоны только с добавками. Из свойств бетона большое значение имеют усадка и деформация. Для уменьшения усадки на поверхность отформованных изделий наносят защитную пленку. Для увеличения деформативной способности бетона в бетонную смесь вводят смолы, эмульсии углеводородов, некоторые пластмассы. Для контроля качества бетона без его разрушения используют ультразвуковые установки и радиоактивные изотопы, для предотвращения коррозии бетона применяют защитные покрытия из флюатов и силикона. Одним из прогрессивных способов обработки бетона является автоклавирование. Применяя автоклавирование под давл. 6 атм, можно через 8 час. получить бетон марки 1000. Другим интересным способом обработки бетона является ократирование (обработка газообразным  $\text{SiF}_4$ ), позволяющее удвоить прочность бетона при сжатии и значительно повысить стойкость его к минер. и органич. к-там.

**И. С. 72533.** Исследование свежееуложенного бетона. (Применение к анализу обработки вакуум-бетона.) II. Сжатие свежего бетона поршнем с большими перфорациями. III. Отжим теста. IV. Уплотнение свежего бетона при помощи фильтр-пресса. V. Вакуумная обработка свежего бетона (вакуум-бетон). VI. Опытная часть. Заключение. Левьян Contribution a l'étude du béton frais. (Application à l'analyse du traitement Vacuum Concrete). II. Serrage d'un béton frais par un piston a grosses perforations. III. Essorage d'une pâte. IV. Serrage d'un béton frais au moyen d'un piston-filtre. V. Traitement du béton frais par le vide (Vacuum concrete). VI. Essais. Conclusion. Lévi ant M.), Ann. ponts et chaussées, 1953, № 3, 315—356; № 4, 461—479 (франц.)

Часть I см. РЖХим, 1955, 10041

**72534 К.** Стекловолоконистые анизотропные материалы и их техническое применение. Буров А. К., Андреевская Г. Д. М., АН СССР, 1956, 71 стр., илл., 1 р.

**72535 К.** Современная керамическая промышленность Дании. Ред. Юрт (Modern danish ceramics. Ed. Hiort Esbjørn. Zwemmer, 1955, 130 p., ill. 50 sh.) (англ.)

**72536 К.** Материаловедение в керамическом производстве. Новак (Materialoznawstwo ceramiczne. Nowak Jan. Warszawa, Państw. Wydawn. Szkol. Zawod., 1956, 138, 2 нлб. s., ил., тара, 5,20 zł) (польск.)

**72537 К.** Производство цемента в Польской Народной Республике. (Особенности технологии и оборудования.) Сатарин В. И. М., Промстройиздат, 1956, 32 стр., илл., 2 р.

**72538 К.** Насыпная транспортировка цемента. Кишш (Omlesztett cementszállítás. Kiss Károly. Budapest, 1955, 95 l., 20 Ft) (венгр.)

**72539 К.** Технология бетона применительно к гидросооружениям. Часть I. II. Шторк (Technologia betonu s osobitným zreteľom na vodné stavby. Zv. I, 2. Stork Juraj. Bratislava, SAV, 1954, 588, [2] S., 589—1123, ил., оба диал. 245 Kčs.) (словац.)

**72540 К.** Графики для определения состава обыкновенного бетона. Минас А. И. Алма-Ата, АН КазССР, 1956, 54 стр., илл., 1 р. 40 к.

**72541 К.** Активизированный бетон и его применение в строительных изделиях. Ковтун И. П. Киев, Госстройиздат УССР, 1956, 42 стр., илл., 1 р. 20 к.

**72542 Д.** Исследование плавкости системы криолит-фористый алюминий-глинозем-фористый кальций. Малиновский М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. политехн. ин-т, Л., 1956

**72543 Д.** Ползучесть бетона при растяжении и влияние ее на сопротивление растянутых элементов железобетонных ферм. Аббасов Ф. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Азерб. н.-и. ин-т стройматериалов и сооруж., Баку, 1955

**72544 П.** Способ изготовления плавного кварцевого стекла. Камминс, Соммер (Method for making fused vitreous quartz. Cummins Robert K., Sommer Robert J.) [General Electric Co.] Пат. США 2726487, 13.12.55

Чистый кварцевый песок формуют в плоской форме, причем зерна песка слипаются между собой при помощи многократной обработки их в форме р-ром гидролизованного этилортосиликата, содержащего ~1 об.% 10%-ной HCl (к-та). Каждая обработка заключается в налитывании массы указанным р-ром и в последующем нагревании ее в форме до т-ры ~55° для удаления спирта и до т-ры ~1000° для удаления воды. Затем полученную заготовку вынимают из формы, охлаждают и продолжают такую же обработку до получения пористости <25%. После этого заготовку нагревают в вакууме в графитовом тигле до т-ры плавления  $\text{SiO}_2$  в течение времени, достаточного для сплавления кварцевого песка в прозрачный и беспузырчатый диск кварцевого стекла.

**С. Г. 72545 П.** Ультрамаринный голубой эмалевый пигмент. Кресман, Коч, Северин (Ultramarine blue enamel pigment. Cressman George W., Kotsch William E., Severin Carl) [General Electric Co.] Пат. США 2726965, 13.12.55

Стекловидная эмаль для покрытия стеклянных колб электрич. ламп состоит из фритты следующего состава (вс. %):  $\text{SiO}_2$  20,11,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,85,  $\text{B}_2\text{O}_3$  22,14,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,03,  $\text{CaO}$  0,13,  $\text{MgO}$  0,02,  $\text{Na}_2\text{O}$  5,27,  $\text{K}_2\text{O}$  4,28,  $\text{As}_2\text{O}_3$  3,44,  $\text{ZnO}$  29,03,  $\text{CaF}_2$  5,91,  $\text{BaO}$  3,83,  $\text{TiO}_2$  2,96, ультрамаринного голубого пигмента  $\text{Na}_4(\text{Na}_3\text{Al})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

в кол-ве 20% по весу фритты и  $TiO_2$  в кол-ве 1—2,5% по весу фритты.

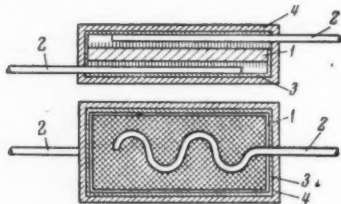
**72546 П. Керамический состав.** Джексон И. (Ceramic composition. Jackson I. William M.) [Godfrey L. Cabot, Inc.] Пат. США 2726963, 13.12.55

Предлагается состав: (вес. %): из воллостанита 70—90, основного материала (каолина, комовой глины и фарфоровой глины) 4—28 и фосфата бора 2—10.

И. М.

**72547 П. Изготовление керамических конденсаторов в форме пластины** (Production of ceramic condensers in slab form) [Steatit-Magnesia A.-G.] Англ. пат. 704727, 24.02.54

Металлизация пластин керамич. материала для создания конденсаторных электродов и приращения к ним соединительных проводов производится одним



процессом. Пластина керамического материала 1 металлизирована вместе с проводниками 2 распылением или нанесением кистью суспензии какого-либо драгоценного металла, Ni или Cu в затвердевающей смоле и все это (т. е. пластинка с проводами) подвергается воздействию т-ры  $\sim 200^\circ$  для закрепления покрытия. Затем все это устройство покрывается смолой 3 и, наконец, воском или слоем смолы 4 толщиной, необходимой для обеспечения механич. прочности этого слоя.

**72548 П. Ферриты (Ferrites)** [The Centre National de la Recherche Scientifique] Австрал. пат. 165131, 29.09.55

Смешанные ферриты, обладающие низкими потерями на гистерезис, могут быть получены из смеси  $Fe_2O_3$  и двух других окислов, одним из которых является MgO. Содержание  $Fe_2O_3$  в исходной смеси варьирует от 50 до 58 мол.%. Термообработка ведется в условиях, способствующих переходу части  $Fe_2O_3$  в FeO с таким расчетом, чтобы после обжига содержание  $Fe_2O_3$  в материале составляло 49,7—50,6 мол.%. А. Б.

**72549 П. Ферритный материал (Ferrite material)** [Standard Telephones and Cables Pty. Ltd.] Австрал. пат. 161221, 3.03.55

Магнитный материал состоит из смеси окислов, которые соединяясь между собой образуют феррит. В состав магнитного материала входит также  $\sim 10$  вес. % легкоплавкого силиката того металла, окисел которого является компонентом исходной смеси.

А. Б.

**72550 П. Магнитные материалы и способы их изготовления.** Дин, Берни, Кук (Magnetic materials and methods of making the same. Dean Reginald S., Burney John D., Cook William O.) [R. P. Mallory & Co., Inc.] Пат. США 2714580, 2.08.55

Для подавления влияния магнетита, которое возникает при высоких т-рах обжига керамич. магнитных материалов и резко уменьшает их уд. электрич. сопротивление, в сырьевую смесь вводится V в виде FeVO. В результате окисления этого соединения образуется  $(Fe, V)_2O_4$ , обладающий структурой магнетита, низкой коэрцитивной силой и высоким уд. электрич. сопротивлением. Проницаемость ферритов, содержащих V, зависит от отношения Fe:V, которое может достигать значения 11:1. Лучшие магнитные свойства наблюда-

лись у материалов, в которых отношение  $FeVO:Fe_2O_3$  составляло 3:8, хотя и при других соотношениях также были получены материалы с весьма ценными технич. свойствами. Во всех случаях введение V в кристаллич. решетку магнетита способствует повышению его уд. электрич. сопротивления. Добавка окислов 2-валентных металлов (Ni, Zn, Mn, Mg) к феррованадиевому окислу  $(Fe, V)_2O_4$  позволяет изменять т-ру Кюри получаемых магнитных материалов, при этом кристаллич. структура их не изменяется. Смесь, содержащая (в вес. %):  $Fe_2O_3$  61,8, ZnO 15, FeVO 23,2, подвергается мокрой гомогенизации в течение 30 мин., высушивается при  $110^\circ$ , протирается через сито, замешивается с 5%-ным р-ром крахмала, прессуется и обжигается в течение 3 час. при  $1250^\circ$ .

А. Б.

**72551 П. Никель-цинк-медные ферриты.** (Nickel-zinc-copper ferrites) [Steatite Research Corp.] Австрал. пат. 161403, 10.03.55

Предлагается состав сложного феррита, выражающийся ф-лой  $x(NiO, ZnO, CuO) \cdot y Fe_2O_3$ , в которой отношение  $x:y$  колеблется от 1:1 до 0,95:1,05, а содержание окиси меди 1,25—7,0 вес. % от общего состава, и способ приготовления оксидного керамич. материала, имеющего максим. магнитную проницаемость  $>4000$ , намагниченность насыщения  $\sim 4000$  гс, коэрцитивную силу  $<0,25$  э и т-ру Кюри выше  $120^\circ$ . Окислы Ni, Zn, Fe и Cu входят в шихту в вышеуказанных кол-вах и обрабатываются методами керамич. технологии. Окись меди вводится в виде карбоната и основного карбоната меди.

А. Б.

**72552 П. Металло-керамический материал и метод его изготовления** (Metal-ceramic material and a method of manufacture thereof.) [Mallory Metallurgical Products, Ltd.] Англ. пат. 725577, 9.03.55

Металло-керамика состоит из металлич. и керамич. фаз, первая содержит одно из соединений Mo, тесно перемешанного и связанного с керамич. фазой. Специфич. соединения молибдена: силициды, бориды, нитриды, карбиды. Специфич. керамич. соединения:  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , BeO,  $Cr_2O_3$ . Плавни: MgO или окисл щел.-зем. металлов.

И. М.

**72553 П. Способ соединения металла и керамики.** Молт (Ceramic seal and method of making same. Nolte Henry J.) [Canadian General Electric Co.] Канад. пат. 511762, 12.04.55

Метод нанесения металлич. слоев (МС) на керамич. материалы (КМ) заключается в том, что смесь из порошкообразного Mn с порошкообразными Mo, W или Fe наносится на КМ, который затем с нанесенным слоем нагревается в нейтр. или восстановительной газовой среде (водород) при  $1200-1400^\circ$ . Образующийся МС из сплава Mn с названными металлами прочно держится на КМ. В состав смеси из металлич. порошков рекомендуется вводить от 10 до 50 вес. % Mn.

С. Т.

**72554 П. Усовершенствование в горнах для обжига керамики** (Perfectionnement aux fours pour cuisson de céramique) [Cie Gle d'Electrocéramique] Франц. пат. 1073661, 28.09.54 [J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 10, 188 (англ.)]

В горнах, имеющих кольцевую зону, связанную с камерой горения, горение происходит главным образом в нижней части. Между камерой сгорания и кольцевой зоной делается постепенно расширяющийся канал для улучшения прохода пламенных газов.

С. Т.

**72555 П. Наполнитель.** Уотс (Investment material. Watts Claude H., Jr) [Pre-Vest, Inc.] Канад. пат. 513987, 21.06.55

Основную часть смеси, образующей при замешивании с водой схватывающуюся массу, составляет кремнезем следующего фракционного состава (в % к общему весу сухой массы): 5—10 меш 2—10; 20—40 меш 25—35; 40—60 меш 15—25; 100 меш и менее 10—35, всего



80—90. Вяжущая часть состава представляет собой смесь (в % к общему весу сухой массы): порошка плавной  $MgO$  5—9,5 (оптимально 7,5%), порошкообразного  $(NH_4)_2HPO_4$  4—6 (оптимально 5,0) и порошкообразного  $MgHPO_4$  1,5—4 (оптимально 2,5). После твердения в течение 24 час. при  $t \sim 21^\circ$  предел прочности при сжатии состава составляет  $\geq 35,1 \text{ кг/см}^2$ , и при высоких  $t$ -рах  $\leq 14,0 \text{ кг/см}^2$ . Л. Х.

См. также: Силикаты 71113, 71136, 71141—71143, 71214—71216, 71364, 71447—71449, 71451, 71452, 71457, 71472, 71473. Электрокерамика 70964, 71032, 71033. Вяжущие материалы 72239, 73799. Др. вопр. 73914, 73933

## ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

72556. Гелиевая лаборатория Высшей технической школы в Цюрихе. Грасманн (Das Heliumlaboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Grassmann P.), Kältetechnik, 1956, 8, № 4, 125—127 (нем.)

Описан опыт эксплуатации гелиевого сжижителя системы Коллинса (с двумя поршневыми детандерами). В течение 1955 г. получено 600 л жидкого He; потери на испарение составили  $\sim 30\%$ . Для подачи жидкого He из сжижителя в аппаратуру для проведения исследований в области низких  $t$ -р выполнена линия длиной  $\sim 3 \text{ м}$ ; жидкий He течет в нейзильберовой трубке с вакуумной изоляцией, причем стенки трубки, образующей вакуумную рубашку, охлаждаются жидким воздухом. Такой способ подачи He значительно уменьшает его потери. Для повышения производительности гелиевого сжижителя применяется жидкий воздух, для получения которого служит спец. установка. Жидкий He используется при исследованиях сверхпроводимости, свойств некоторых конструкционных материалов при очень низких  $t$ -рах, свойств затвердевших газов, а также магнитных полей напряженностью до 220 000 э.

Ю. П.

72557 П. Разделение воздуха. (Separation of air) [The British Oxygen Co., Ltd]. Австрал. пат. 166865, 23.02.56

Для регулирования режима работы воздуходелительной установки со сборником и насосами для жидкого кислорода, который газифицируется под давлением в теплообменниках и нагревается в баллонах, предлагается создавать запас жидкого азота в те периоды, когда газификация подвергается кол-во кислорода, превышающее нормальную производительность установки. Резервный жидкий азот используется при пониженном выводе кислорода; при такой системе номинальная производительность установки постоянна.

Ю. П.

См. также: 72654, 72681, 73489, 71302, 72557

## ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

72558. Влияние нефтепродуктов на питьевую воду. Циммерман, Леман, Швилле, Шмейдлер (Beeinflussung von Trinkwasser durch Erdölprodukte. Zimmermann W., Lehmann G., Schwiller F., Schmeidler E.), Z. Hyg. und Infektionskrankh., 1956, 142, № 4, 322—338 (нем.)

Установлено, что бензин и керосин быстро просачиваются через пласты породы, непроницаемой для воды, и при аварийных случаях легко могут загрязнять грунтовые воды. Через сухую почву они проникают быстрее, чем через влажную. Хим. влияние их на воду сказывается в исчезновении нитратов и повышении окисляемости, а также в изменениях в биологич. жизни водо-

ема: рыбы и мелкие организмы могут вымирать уже тогда, когда изменения нитратов и окисляемости еще не заметны. Визуально наличие керосина в воде при разведении 1:1000 можно установить по маслянистым пятнам, 1:80 000 — по тонкой радужной пленке; в разведении 1:100 000 он растворяется полностью. Бензин в разведении в 1000—100 000 раз можно обнаружить по флуоресценции в УФ-свете на фильтровальной бумаге. Наиболее чувствительным индикатором на нефтепродукты является запах, позволяющий открывать их в разведении 1:1 000 000.

Н. В.

72559. О пригодности для питья воды, содержащей фосфаты. Хёфер (Über die Bekömmlichkeit und Genußfähigkeit von phosphatbehandeltem Wasser. Höfer), Gesundh. Ingr, 1956, 77, № 3—4, 45—49 (нем.)

Обзор литературы по фосфатированию воды для промышленного и бытового потребления. Приводятся данные о применении для этой цели полифосфатов  $(NaPO_3)_x$  (1). Установлено, что гидратация I до  $H_3PO_4$  в условиях, приближающихся к условиям нормального желудочного пищеварения (0,1 н. р-р HCl с пепсином и без него,  $t = 37^\circ$ , экспозиция 2—4 час., pH 1,6), при низких конц-ях I идет быстрее, чем при высоких. При конц-ии I 1000 мг/л никакого образования  $H_3PO_4$  уже не наблюдается. Доказана безвредность I для животных в дозах до 20 мг на 1 кг веса. Конц-ия фосфатов в питьевой воде 7 мг/л (в пересчете на  $P_2O_5$ ) является безвредной для человека. Отмечается совпадение гигиенич. требований к питьевой воде по содержанию фосфатов (2—10 мг/л в пересчете на  $P_2O_5$ ) с требованиями защиты труб от коррозии. Библ. 21 назв.

Г. Д.

72560. Удаление железа и марганца. Норделл (Iron and manganese removal. Nordell Eskel), Water and Sewage Works, 1955, 102, № 6, R217—R221 (англ.)

Железо и марганец могут находиться в природных водах в виде бикарбонатов (иногда сульфатов) или в колл. форме. Удаление бикарбонатов  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  производится аэрированием с последующим осаждением и фильтрованием; окислением хлором с осаждением и фильтрованием; катионированием; фильтрованием через марганцевый цеолит. При удалении  $Fe^{2+}$  аэрированием pH воды должен быть  $> 7,4$ , тоже  $Mn^{2+} > 10,3$ . При окислении хлором удаление  $Fe^{2+}$  происходит при pH  $> 5$ ,  $Mn^{2+}$  при pH  $> 8,5$ .  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  удаляются одновременно с жесткостью при катионировании воды. При этом сперва наблюдается проскок жесткости. При катионировании следует защищать воду от контакта с воздухом, так как иначе  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  окисляются и образующиеся гидроокиси проскакивают через катионитный фильтр. Марганцевый цеолит (глауконит, обработанный  $MnSO_4$  и  $KMnO_4$ ) имеет емкость поглощения  $\sim 1,45 \text{ кг/м}^3$ , он регенерируется  $KMnO_4$ , расходуемым в кол-ве  $2,9 \text{ кг/м}^3$ . Скорость фильтрования  $7,4 \text{ м/час}$ , промывки  $20 \text{ м/час}$ . При исходной конц-ии  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  до  $10 \text{ мг/л}$  наблюдается их полное удаление. Во многих водах, имеющих интенсивную окраску органич. происхождения, большая часть  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  находится в колл. состоянии. В этом случае их удаляют коагуляцией. Дозу коагулятора (обычно  $Al_2(SO_4)_3$  и активированная кремнекислота) подбирают опытным путем. Воды, содержащие сульфаты  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , сначала нейтрализуют, а затем удаляют  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  указанными выше методами.

Г. К.

72561. Хлорирование — теория и практика. Лангуэрты (Chlorination — theory versus practice. Langworthy V. W.), J. New England Water Works Assoc., 1955, 69, № 1, 78—82 (англ.)

Добавление  $Cl_2$  в кол-ве, равном хлорпотреблению воды, не дает постоянного положительного бактерицидного действия и может вызывать образование привкуса

и запаха воды. Совместное действие  $\text{NH}_3$  и  $\text{Cl}_2$  дает хороший эффект обеззараживания воды без образования неприятного привкуса и запаха. Теоретически дозировка  $\text{NH}_3$  и  $\text{Cl}_2$  в весовых соотношениях 1:3 должна обусловить небольшой избыток аммиака. Практически же хорошие результаты получают только при соотношениях 1:12. Отмечено несоответствие теории и практики в дозах  $\text{Cl}_2$  при повышенных рН. Устранение запахов и привкусов может быть достигнуто при перехлорировании воды с последующим ее дехлорированием. Исследования показали, что для достижения одинакового бактерицидного эффекта доза хлорамина должна быть в 25 раз больше дозы  $\text{Cl}_2$  (при одинаковом времени контакта); для тех же целей при эквивалентных дозах хлорамина требует в 100 раз большего времени контакта, чем  $\text{Cl}_2$ . Отмечено, что ион  $\text{Fe}^{2+}$  действует как дехлоратор и разрушает хлорамины.

**72562. Пути наиболее рационального использования активного угля.** Хайндшоу (How to secure maximum benefits with activated carbon. Hynndshaw A. Y.), J. New England Water Works Assoc., 1955, 69, № 1, 69—77; Municip. Utilities Mag., 1954, 92, № 9, 38, 40, 56, 58 (англ.)

Активный уголь (АУ) широко применяется для предотвращения или устранения запаха и привкуса воды. Необходимые дозы АУ устанавливаются опытным путем. Часто лабораторно найденная доза вдвое превышает дозу, потребную на сооружениях. На адсорбционную способность АУ влияют время контакта и рН. Установлено, что для адсорбции в-в, обуславливающих запах и привкус воды, достаточно ~ 15 мин. Повышение рН снижает эффект адсорбции. Поэтому на сооружениях, где применяют обработку воды известью, рекомендуется вводить АУ в воду до ее известкования. При определении дозы АУ на очистных сооружениях, где для обеззараживания воды применяется  $\text{Cl}_2$ , необходимо учитывать дополнительное появление запахов и привкусов воды в результате р-ции  $\text{Cl}_2$  с органич. в-вами и адсорбцию  $\text{Cl}_2$  АУ, которая составляет ~ 10% от веса АУ. Уменьшения дозы АУ можно достичь совместным применением  $\text{NH}_3$  и  $\text{Cl}_2$ . При хлорировании воды в присутствии  $\text{NH}_3$  образование дурно пахнущих в-в уменьшается, а адсорбция хлорамина значительно ниже, чем  $\text{Cl}_2$ . Рекомендуется также проводить хлорирование воды после отделения от нее АУ.

**72563. О применении аэрирования как вспомогательного средства при коагуляции воды сульфатом алюминия.** Камбозу (Ricerche sull'impiego dell'aerazione come «coadiuvante» nella chiarificazione delle acque con solfato di al. Cambozu G.), Igiene mod., 1954, 47, № 5—6, 359—373 (итал.; рез. франц., англ., эсперанто)

Опыты по аэрированию воды в процессе ее коагуляции  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  показали, что продувание воздуха в значительной мере способствует осветлению воды. При этом сокращается время образования хлопьев  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ускоряется их рост, повышается скорость и полнота их осаждения. Расход реагентов сокращается в 4 раза. Продувание воздухом необходимо производить почти одновременно с добавлением  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , чтобы оно совпадало с течением р-ции между  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и щелочностью воды.

**72564. Метод определения фильтруемости воды.** Матесон (Improved water filtrability test. Matheson D. H.), Water and Sewage Works, 1955, 102, № 6, R115—R118 (англ.)

Фильтруемость воды (ФВ) зависит от содержания в ней планктона. Для определения ФВ воду фильтруют сперва через вату, а затем через спец. планктонный фильтр — сетку с диам. отверстий 35 м. Индекс ФВ вычисляется по ф-ле:  $I = 38,5/V \cdot \ln H_1/H_0$ , где  $V$  — объем пробы, мл,  $H_0$  и  $H_1$  — начальная и конечная потери

напора в планктонном фильтре. При этом объем воды должен быть взят таким, чтобы отношение  $H_1/H_0$  лежало в пределах 2,0—4,0. Опыт показал, что индекс ФВ оз. Онтарио резко меняется от ветровых течений в пределах 0,2 до 2,8, при одинаковой концентрации грубодисперсных примесей (2—5 мг/л). При параллельном же счете планктонных организмов установлена полная пропорциональность между их кол-вом и индексом ФВ. Выявлена достаточно четкая гиперболич. зависимость между индексом ФВ и продолжительностью работы фильтров между их промывками. С целью упрощения непрерывного контроля за ФВ сконструирован прибор для ее непрерывного автоматич. определения, в котором планктонный фильтр заменен песчаным. Работа песчаного фильтра управляется 4 вентилями с соленоидными приводами. Прибор содержит автоматически работающий регистратор давления воды за фильтром при постоянном расходе и постоянном напоре ее до фильтра. Г. К.

**72565. Характерные особенности проектов фильтровальных установок.** Хартунг (Unique features in filter plant design. Hartung H. O.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, 48, № 2, 95—99 (англ.)

Пересмотрены основные положения, на которых базировалось проектирование фильтровальных установок. В связи с улучшением предварительной обработки воды в осветлителях скорость фильтрования применяется равной 7,4—12,3 м/час. Удешевление установок достигается увеличением производительности отдельных фильтров, достигающей 2350 м³/час. Предел производительности обуславливается размерами промывного бака и доступимыми сечениями промывных труб. Применяется совмещение в одном здании фильтров и насосов для удешевления трубопроводов, а также для снижения потерь напора.

**72566. Повышение производительности водопроводной фильтровальной станции Фермилхед.** Робертсон (Recent developments at the Fairmilehead filtration works of the Edinburgh Corporation water department. Robertson R. A.), J. Instn Waters Engrs, 1956, 10, № 2, 160—170 (англ.)

Станция, снабжающая водой г. Эдинбург, имеет 7 медленных песчаных фильтров производительностью по 5700 м³/сутки и 8 напорных фильтров суммарной производительностью 7500 м³/сутки. С целью повышения производительности станции были установлены 8 микропроцеживателей (диаметр барабана 2,3 м, длина 1,5 м, диаметр отверстий сетки 35 м). Вода подается на фильтры после микропроцеживателей. В результате этого мероприятия производительность фильтров увеличилась в 2 раза, а период между промывками возрос со 118 до 171 суток.

**72567. Станция очистки речной воды для целей питьевого водоснабжения.** Рейхельт (Trinkwasser aus Flußwasser. Reichelt H.), Gesundh.-Ingr, 1954, 75, № 7/8, 135—138 (нем.)

**72568. Подача воды в городе Кошице (Германия) и ее контактное фильтрование.** Когоутек (Vodárna a úpravna vody v Coschützkontaktní filtrace. Kóhoutek K.), Vodní hospodářství, 1955, 5, № 12, 422—424 (чеш.)

**72569. Исследование питьевой воды из Горского Котара, в частности определение в ней концентрации фторидов.** Томич (Istraživanje voda za piće Gorškog Kotara s osobitim obzirom na koncentraciju fluora. Tomić Dragutin), Acta pharm. jugosl., 1955, 5, № 3, 129—132 (хорв.; рез. нем.)

Обследование показало, что сухой остаток воды колеблется в пределах 19—236 мг/л, конц-ия  $\text{Cl}^-$  0,7—3,7,  $\text{F}$  0,015—0,08 мг/л.

**72570. Снижение пропускной способности трубопроводов с течением времени.** Ламонт (The reduction with age of the carrying capacity of pipelines. La-

mont Peter). Water and Sanit. Engr, 1954, 4, № 8, 301—302 (англ.)

Приведены результаты исследования изменения шероховатости, отложения шлама, роста инкрустаций и снижения пропускной способности водопроводных труб, находящихся в эксплуатации длительное время (до 60 лет). Предложено, в зависимости от условий, разбить скорость зарастания труб на 4 категории, при которых шероховатость возрастает на 0,0025—0,0075 мм/год. Если вода неагрессивна, то бетонные трубы не разрушаются и их пропускная способность почти не падает со временем. При наиболее интенсивном росте шероховатости чугунных труб через 30 лет бетонная труба обладает пропускной способностью на 80% большей, чем чугунная того же диаметра. Г. К.

72571. Электрохимический замер расхода воды. Плацль (Die elektrochemische Abflußmessung. Platzi Max). Oesterr. Wasserwirtsch., 1956, 8, № 1, 11—14; № 2, 28—34 (нем.)

72572. Итоги двенадцатилетних химических и биологических исследований на водохранилище р. Плейсе. Мейснер (Zwölf Jahre chemische und biologische Untersuchungen am Pleißeausee. Meissner Bernhard). Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1954, 4, № 9, 326—331, 339 (нем.)

72573. Нестандартные методы анализа. Сноу (Non-standard methods of analysis. Snow Ernest A. Jr). J. New England Water Works Assoc., 1955, 69, № 1, 9—23 (англ.)

Описаны методы определения в воде  $Zn^{2+}$ ,  $NO_3^-$  и  $H_2S$ . Для определения  $Zn^{2+}$  пробу воды, содержащую 0,005—0,015 мг  $Zn^{2+}$ , помещают в делительную воронку и добавляют к ней 5 мл р-ра диэтилдитиокарбамата натрия (р-р 2,5 г в 1 л бидистиллата), 5 мл 0,2 н.  $NH_4OH$ , 10 мл р-ра цитрата аммония (р-р 112 г в 1 л бидистиллата с добавкой  $NH_4OH$  до шел. р-ции), 1 мл р-ра дитизона (0,02 г растворяют в 10 мл  $NH_4OH$ , добавляют 55 мл воды и дважды экстрагируют  $CCl_4$ ) и 55 мл бидистиллата. Встряхивают 30—35 раз с  $CCl_4$ , сливают  $CCl_4$  и водн. р-р переносят в цилиндр Несслера. Таким же методом готовят стандартную шкалу с содержанием  $Zn^{2+}$  0,0005—0,005 г. Колориметрируют на фотоэлектроколориметре или визуально. Присутствие  $Si$  в конц-ии  $> 5$  мг/л мешает определению  $Zn$ . Р-р дитизона готовят перед анализом. Для определения  $NO_3^-$  20 мл воды упаривают досуха на водяной бане (следят, чтобы не перегреть), охлаждают, добавляют несколько капель 10%-ного спирт. р-ра салициловой к-ты и 1 мл конц.  $H_2SO_4$ , перемешивают и растирают стеклянной палочкой. Оставляют стоять 10 мин. Добавляют 5—10 мл дистилл. воды и перемешивают. Вносят незначительный избыток 15%-ного р-ра  $NaOH$ . Появление желтой окраски указывает на нитраты. Подщелачивание контролируют индикаторной бумажкой. Пробу колориметрируют, сравнивая со стандартными р-рами, приготовленными таким же путем. Определению не мешает присутствие  $NO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ .  $H_2S$  в конц-ии 0,5 мг/л может быть обнаружен в результате каталит. р-ции между  $Na_2S$  и  $J_2$ . Реактивы готовят, растворяя 1 г  $Na_2S$  и 1 г  $KJ$  в 3 мл  $H_2O$ , добавляя небольшой кристалл  $J_2$ . Р-ция без катализатора не идет. В присутствии ионов  $S^{2-}$  происходит окисление  $Na_2S$ . Выделение пузырьков газа ( $N_2$ ) указывает на наличие  $H_2S$ . Для анализа накопили указы на капельные методы качеств. определения  $Si^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ . Рекомендуется применение метода хим. микроскопии для определения формы кристаллов, физ. свойств и т. д. А. Ф.

72574. Применение мембранных фильтров для бактериологического анализа воды. Буш (Status of the membrane filter in the bacteriological examination of water. B u s h

John H.). J. New England Water Works Assoc., 1955, 69, № 1, 1—8 (англ.)

Для подсчета кишечных палочек мембранные фильтры (МФ), через которые фильтровались пробы воды, помещают на 2 часа в питательную среду, а затем переносят на среду типа Эндо. После 16—18 час. инкубации кишечные палочки образуют колонии с металлич. блеском. Проведено сравнение результатов метода МФ и метода наиболее вероятного числа (НВЧ) колоний. По методу НВЧ делался посев проб воды при 3 разведениях. После 24 и 48 час. положительные пробы пересеивались на среду эозин—метиленовый синий—агар. Наблюдалась хорошая сходимость результатов обоих методов. МФ позволяет провести анализ большого кол-ва проб воды за счет сокращения времени анализа с 72—96 до 18 час. А. Ф.

72575. Преимущества и недостатки мембранных фильтров. Рон, Бауэрман (The membrane filter: advantages and disadvantages. Rawn A. M., Bowerman F. R.). Water and Sewage Works, 1956, 103, № 1, 36—37 (англ.)

Метод мембранных фильтров (МФ) признается наиболее простым, быстрым и точным для определения бактериального загрязнения питьевых и других вод. Опыты авторов, проведенные на воде, искусственно зараженной кишечной палочкой, подтверждают большую точность метода МФ, по сравнению с методом бродильной лактозной пробы. Метод МФ позволяет анализировать большие объемы воды, не требуя громоздкой посуды, и дает возможность проводить анализы на месте, что освобождает от необходимости иметь рефрижератор для транспортировки проб. Высокая стоимость материалов для изготовления МФ (расценивающаяся как недостаток этого метода) с избытком покрывается экономией в оборудовании и в затрате рабочего времени. Е. Д.

72576. Качество воды, применяемой для ирригации. Уодли, Уилкоккс, Галлатин (Quality of irrigation water. Wadleigh C. H., Wilcox L. V., Gallatin M. H.). J. Soil and Water Conservat., 1956, 11, № 1, 31—33 (англ.)

Указаны некоторые неблагоприятные сочетания находящихся в воде ионов, приводящие к засолонению почвы при ее орошении. Отмечено, что некоторые растения погибают или болеют при поливе их водой с повышенной конц-ией  $Fe$  и, особенно,  $B$ : напр. цитрусовые болеют при поливе их водой, содержащей  $B$  в конц-ии 1 мг/л. Повышение общего соледержания менее опасно, но нежелательно использовать для орошения воду с плотным остатком  $> 500$  мг/л. Г. К.

72577. Устранение недостатков качества воды путем ее химической обработки. Мартин (Chemical treatment can correct... AC water troubles. Martin Wm. A.). Refrig. Engng, 1955, 63, № 10, 51 (англ.)

72578. Определение растворенного в воде кислорода. Фрейер, Реш (Über die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Freier R., Resch G.). Z. analyt. Chem., 1956, 148, № 6, 427—434 (нем.)

Пробу питательной воды или конденсата отбирают через шланг, снабженный стеклянным наконечником, опущенным в ведро, в котором находится склянка № 1 для отбора пробы. После повышения уровня воды в ведре на несколько см наконечник шланга вводят в склянку № 1 и дают воде переливаться через горло склянки до тех пор, пока уровень воды (т-ра 20—25°) в ведре не поднимется на несколько см выше горла склянки. Другую склянку (№ 2) заполняют водой непосредственно из шланга. В склянку № 1, не вынимая ее из ведра, вводят шприцем 1,5 мл р-ра, содержащего 800 г  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  в 1 л воды, и 1,5 мл р-ра  $KOH$ - $KJ$  (р-р 700 г  $KOH$  в 550 мл воды смешивают с р-ром 150 г  $KJ$  в 150 мл воды). Склянку № 1 закрывают пробкой,



встряхивают и, после осаждения гидроокисей (5—10 мин.), осторожно вводят (шприцем, под уровень жидкости) 5,5 мл  $H_2SO_4$  (1:1). После взбалтывания отбирают 500 мл р-ра и вливают их в колбу для титрования, в которой находятся 20 мл р-ра  $CH_3COONa$  (450 г  $CH_3COONa$  в 1 л). Добавляют  $\sim 1$  г КJ, 10 мл 0,001 н.  $J_2$ , 2 мл р-ра крахмала и титруют 0,00625 н.  $Na_2S_2O_3$ . 1 мл  $Na_2S_2O_3$  эквивалентен 100  $\gamma$ /л  $O_2$ . Из склянки № 2 отбирают также 500 мл воды и приливают к 20 мл р-ра  $CH_3COONa$ . Добавляют 3,5 мл  $H_2SO_4$  (1:1),  $\sim 1$  г КJ, 10 мл 0,001 н.  $J_2$  и 2 мл р-ра крахмала и титруют 0,00625 н.  $Na_2S_2O_3$ . Конци-ю  $O_2$  (в  $\gamma$ /л) вычисляют по ф-ле  $x = a - b$ , где  $a$  и  $b$  — кол-во мл  $Na_2S_2O_3$ , затраченных на титрование р-ра соответственно из склянок № 1 и № 2. Описанным методом исключаются помехи за счет  $O_2$  воздуха при титровании. Б. Т. 72579.

**Применение препарата «Альгор» для упорядочения водного режима паровых котлов.** Готшалк (Anwendung des Algor-Verfahrens zur Verhütung von Kesselschäden, Gottschalk Rudolf, Zucker, 1956, 9, № 6, 126—127 (нем.))  
Освежен положительный опыт эксплуатации паровых котлов (давл. 20 атм), работающих на чисто конденсатном режиме с применением препарата Альгор; последний представляет собой колл. р-р глубоководных водорослей, к которым добавлены некоторые хим. реагенты. Котлы установлены на сахарном 3-де и спецификой их эксплуатации является возможность попадания в питательную или котловую воду сахара или продуктов его разложения (в частности, муравьиной и уксусной к-т). Действие Альгора основано на связывании кислорода; осаждении в виде шлама накипеобразователей; нейтр-ции могущих появиться в воде к-т; гашения вспенивания и в способствовании образованию на поверхности металла защитной пленки. рН котловой воды поддерживается в пределах 9,2—9,5. О. М.

**72580. Обзор способов кондиционирования воды.** Гибсон (A survey of water conditioning practices. Gibson J. W.), Petrol. Engr, 1955, 27, № 10, C-44—C-45, C-48—C-49, C-53 (англ.)

Для систем охлаждающей воды необходимо поддерживать рН на строго определенном уровне во избежание накипеобразования и коррозии. Наиболее распространенным методом снижения рН является дозировка  $H_2SO_4$ . Применение сернистого газа для обработки оборотной воды не получило распространения. Дозировка к-т в оборотную воду не может основываться на индексе стабильности Ланжелье, так как такая вода представляет собой метастабильную систему. Индекс Ланжелье особенно ненадежен при наличии в воде фосфатов. Для защиты от коррозии применяются хроматные и фосфатные глюкозаты, образующие прочные защитные пленки. Для предотвращения органич. обрастаний наиболее распространено хлорирование воды. Целесообразно непрерывное хлорирование. Периодич. дезинфекция более эффективна при помощи медьсодержащих реагентов или хлорфенолятов, а также разного типа фунгицидов. Г. К.

**72581. Современное состояние системы водоподготовки для теплоэнергетических установок.** Станиславлевич (Stadiul actual al tratării apei în instalațiile termoelectrice. Stanislavlevici L.), Energ. și hidrotehn., 1953, 3, № 12, 579—581 (рум.)

**72582. Различные применения вакуумной деаэрации воды.** Маркс (Vacuum degasification shows its versatility. Marks Robert H.), Power Engng, 1955, 59, № 8, 92—95 (англ.)

Вакуумный деаэратор (ВД) представляет собой бак, высотой до 11 м, в верху которого устроена распределительная система, а корпус заполнен насадкой. Выделяющиеся газы отсасываются 2- или 3-ступенчатыми эжекторами. Производительность ВД колеблется от 2 до 1120  $m^3$ /ч. ВД применяются для обработки охлажда-

ющей воды (защита от коррозии); для удаления  $O_2$  из воды, закачиваемой в нефтяные скважины ( $O_2$ , окисляя трубы, засоряет поры нефтепаста окислами); для удаления  $CO_2$  и  $O_2$  из катионированной воды после 1-й ступени обессоливания ( $O_2$  окисляет сильноосновные аниониты, снижая срок их службы) и для других целей. Г. К.

**72583. Об организации химической лаборатории ТЭС [на сахарных заводах].** Лыский А. К., Сахарная пром-сть, 1954, № 7, 18—19

**72584. Биохимическая очистка радиоактивных сточных вод.** (Biological treatment of radioactive wastes.—), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1954, № AECU—2824, 65 pp. (англ.)

Исследовались процессы аэробной биохимич. очистки сточных вод (СВ), содержащих радиоактивные изотопы (РИ):  $P^{32}$ ,  $Sr^{90}$ ,  $Sr^{90}$  и смесь продуктов распада ( $Ce^{144}$ ,  $Pt^{144}$ ,  $Pm^{147}$ ,  $Zr^{95}$ ,  $Nb^{95}$ ,  $Ru^{106}$ ,  $Rh^{106}$ ,  $Sr^{90}$ ,  $Y^{90}$ ,  $Cs^{137}$ ,  $Ba^{137}$ ,  $Y^{91}$ ,  $Sr^{90}$ ,  $Sm^{151}$ ,  $Kr^{85}$  и др.). Опыты проводились на моделях азотенок и биофильтров на синтетич. и на натуральной СВ. БПК которой составляло 120—225  $mg$ /л. Активность СВ и активного ила (АИ) определялась счетчиком Гейгера—Мюллера. Скорость потока СВ в азотенке составляла 20  $ml$ /мин. Конци-я АИ поддерживалась на постоянном уровне. В очис. воде определялись радиоактивность (РА), БПК,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NH_3$ , органич. N и  $PO_4^{3-}$ . В АИ—P, N, зола и РА. Отношение числа имп/мин, полученных от 1  $mg$  АИ, к числу имп/мин от 1  $ml$  поступающей СВ названо «концентрационным индексом». Установлено, что удаление  $Sr^{90}$ ,  $Sr^{90}$  не превышающее 20%) и продуктов распада (70—85%) не зависит от схемы установки. Изменение продолжительности аэрирования от 2,5 до 8,5 час. и конци-и АИ от 0,7 до 2,6  $g$ /л не оказывает значительного влияния на удаление РИ. В результате опытов показана возможность очистки в азотенках смеси бытовых СВ со СВ, содержащими продукты распада с низким уровнем РА. Удаление продуктов распада на биофильтрах составляет 70—80%, что не зависит от рециркуляции, БПК поступающей СВ, нагрузки по БПК (изменявшейся от 0,28 до 1,14  $kg$ /м<sup>3</sup>) и гидравлич. нагрузки (изменение от 2,0 до 12  $m^3$ /м<sup>2</sup> в сутки). Катионный состав воды почти не оказывает влияния на степень удаления продуктов распада, но сильно снижает (при повышении его конци-и) % удаления РИ  $Sr$ . Наличие в поступающей СВ трилона-Б в конци-и 100  $mg$ /л после 30 дней работы приводит к полному прекращению удаления продуктов распада, а в конци-и 300  $mg$ /л вызывает почти полное немедленное прекращение работы. Это объясняют тем, что трилон-Б вызывает дефлокуляцию АИ и токсически действует на микрофлору. Изменение т-ры от 26 до 21° увеличивает % удаления  $P^{32}$  с 15 до 40. Проведенные работы по удалению  $P^{32}$  в окислительных прудах показали, что степень его извлечения находится в прямой пропорциональной зависимости от скорости роста водорослей. А. Ф.

**72585. Обезвреживание радиоактивных сточных вод путем сброса в океан.** Рени (Disposal of radioactive wastes at sea. Renn Charles E.), Chemistry, 1955, 29, № 2, 25—33 (англ.)

При выпуске в океан радиоактивных отходов (РО) ядерных реакторов до настоящего времени остаются нерешенными вопросы о скорости перемешивания воды в океане, о влиянии РО на фауну океана и о методах контроля. Неясен также вопрос о возможном спуске в дальнейшем РО в океан в виде конц. рассолов или же в виде бетонных блоков и т. п. О. М.

**72586. Сточные воды гальванических установок.** Обзор исследовательских работ. Фоулк, Ледфорд (Plating wastes—a review of research. Foulke D. Gardner, Ledford Raymond F.), Metal Finishing, 1955, 53, № 1, 67—75 (англ.)

В процессе окисления цианидов хлором во избежание образования  $\text{CNCl}$  необходимо поддерживать  $\text{pH} \sim 10$ , а в стадии разрушения цианатов — в пределах 7,5—9. Процесс окисления цианидов озоном мало эффективен; для его интенсификации рекомендуется повышать  $\text{pH}$  до 10—12. Для предотвращения потерь озона рекомендуется вводить катализатор  $\text{Cu}$  и  $\text{Mn}$ . Ферроцианиды и феррицианиды озоном не разрушаются. Некоторые виды дрожжей, содержащих энзим цитохром, могут связывать цианиды. Выделены микроорганизмы, способные окислять цианиды в конц-ии до 200 мг/л. Конц-ия  $\text{CrO}_4^{2-}$  в 2 мг/л не оказывает влияния на работу биофильтров. Опробована экстракция  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  метил-изобутилкетонем из отработанных фосфатирующих р-ров; оптимальное соотношение кетона и воды 1:3. Экономичность способа зависит от возможности регенерации  $\text{HCl}$  (к-та). Удаление  $\text{CrO}_4^{2-}$  из отработанных ванн, содержащих также  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$ , возможно посредством  $\text{BaS}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Разработан метод электролиза отработанных р-ров от травления  $\text{Fe}$  с применением селективных мембран. Исследуется непрерывный противоточный процесс ионного обмена для регенерации  $\text{Cu}$  из р-ров  $\text{CuSO}_4$ . С. К.

**72587. Влияние сточных вод от обработки металлов и очистку бытовых сточных вод. Петтет** (The effect of metal finishing wastes on sewage purification. Pettet A. E. J.), Surveyor, 1956, 115, № 3335, 101—102 (англ.)

Сточные воды (СВ) от обработки металлов содержат большое кол-во солей, цианиды и свободные к-ты. Разовый выпуск отработанных ванн в канализацию вызывает разрушение труб. Такую же опасность представляет длительный выпуск промывных вод. Конц-ия  $\text{HCN} \approx 10$ —20 мг/л может оказать вредное влияние на здоровье рабочих, обслуживающих канализационную сеть и сооружения. Установлено, что  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в конц-ии  $\approx 100$  мг/л,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в конц-ии = 200 мг/л и  $\text{HCN}$  в конц-ии 1 мг/л мешают сбраживанию осадка.  $\text{SO}_4^{2-}$  в конц-ии 600—800 мг/л снижает выход газа при сбраживании осадка и увеличивает кол-во  $\text{H}_2\text{S}$ . Присутствие в  $\text{CH Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  в конц-ии 1 мг/л и  $\text{CrO}_4^{2-}$  2 мг/л неблагоприятно влияет на очистку с активным илом, увеличивая мутность воды и замедляя нитрификацию.  $\text{Fe}^{3+}$  не оказывает токсичного действия, но высокие конц-ии его могут вызывать засорение фильтров и биофильтров. А. Ф.

**72588. Анаэробная очистка сточных вод молочных заводов. Рейнхольд** (Anaerobe Reinigung von Molkereiabwasser. Reinhold F.), Gesundh.-Ing., 1955, 76, № 1/2, 15—19 (нем.)

Проведены лабор. опыты для выяснения возможности анаэробного разложения сточных вод (СВ), содержащих молочные продукты. Опыты производились с цельным молоком и с искусственно составленной смесью, содержащей 5% цельного молока. При сбраживании поддерживалась т-ра 30°. Во время опытов приходилось повышать  $\text{pH}$  добавкой известкового молока или добавкой сброженной СВ. Установлено, что подача СВ на сбраживание должна быть равномерной, СВ должна быть свежей. Необходимо добавлять асбестовые хлопья и проводить перемешивание. Уд. кол-во газа составляет 750—850 л/кг сухого органич. в-ва. Конц-ия  $\text{CO}_2$  в газе 20—25% (по объему); газ хорошо горит. Время протока СВ 4 суток. При большой нагрузке разлагается 83,4% органич. в-в. Снижение окисляемости и  $\text{BHK}_5$  составляет  $\sim 90\%$ . СВ после обработки могут сбрасываться в водоем. С. К.

**72589. Совместная очистка сточных вод пивоваренного завода и ситценабивной фабрики с бытовыми. Хорн** (Treating brewery and print plant wastes with

sewage. Horne Ralph W.), Wastes Engng. 1955, 26, № 11, 594—598, 626—627 (англ.)

Приведены результаты испытаний, проведенных на опытной установке. Установлено, что при добавке указанных промышленных сточных вод (СВ) к бытовым в кол-ве  $> 35\%$  перед аэротенками необходимо ставить высоконагружаемые биофильтры и предусматривать рециркуляцию очищ. СВ. Попытка принять на сооружении станции очистки указанные СВ непосредственно (лишь после отстаивания их на предприятиях) привели к выходу из строя метантенков и к недопустимо резкому снижению качества очистки. Сброженный осадок после отмычки, коагуляции и сушки на вакуум-фильтре может быть использован в качестве топлива. В. Р.

**72590. Новая станция для очистки сточных вод госпиталя. Джонсон** (New plant for hospital sewage. Johnson Robert P.), Water and Sewage Works, 1954, 101, № 8, 373—375 (англ.)

Описан проект новых очистных сооружений для сточных вод (СВ) госпиталя в Лексингтоне. На станцию, кроме бытовых, поступают СВ прачечных, боев, консервного и сыроваренного з-дов. Общее кол-во СВ 2400 м³/сутки. В состав очистных сооружений входят: песколовки, дробилка, преазатор-отделитель жира, первичные отстойники, биофильтры, вторичные отстойники, метантенк, площадки для подсушивания осадка. Станция снабжена обводными каналами, позволяющими отключать сооружения первичной и вторичной очистки. В главном корпусе размещены насосы для перекачки свежего осадка, расходомеры, хлораторы и лаборатория. Замер расхода СВ производится автоматически. С помощью вакуум-хлоратора р-р для хлорирования может быть подан или в первичную камеру перед песколовкой или в колодец, расположенный за вторичными отстойниками. С. К.

**72591. Опыты по окислению сточной воды в присутствии активного ила. Ардерн, Локкетт** (Experiments on the oxidation of sewage without the aid of filters. Ardern Edward, Lockett William T.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 3, 175—188, 248—272 (англ.)

На основе лабор. опытов по очистке сточных вод (СВ) г. Манчестера (содержащих большой % промышленных СВ) азириванием (А) в присутствии активного ила (АИ) показано, что при 6—9-часовом А достигается тот же результат очистки, что и на существующих биофильтрах. Для поддержания максим. активности АИ нельзя допускать накопления в нем неокисленных в-в: А должно продолжаться до полного окисления, даже если подача СВ временно прекращена. Т-ру СВ следует держать в пределах 12—24°. Полученный АИ отличается по характеру и составу от АИ, получаемого при очистке бытовых СВ. Он имеет темно-коричневый цвет, вполне окислен, безвреден, легко отделяется от СВ при простом отстаивании (с содержанием влаги до 95%). АИ содержит  $\sim 65\%$  органич. и  $\sim 35\%$  минер. в-в. Общее содержание N 4,6%, фосфатов ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 2,6%. Кол-во организмов до 30 млн. в 1 мл, среди них большое кол-во нитрифицирующих бактерий. Н. В.

**72592. Роль характера фильтров в процессах с активным илом. Кумс** (Use of air diffusers in the activated sludge process. Coombs E. P.), Surveyor, 1955, 114, № 3328, 1231 (англ.)

**72593. Практические выводы на основе химико-биологических исследований зарегулированных и нерегулированных рек. Либман** (Folgerungen für die Praxis aus den biologisch-chemischen Untersuchungen des ungestauten und gestauten Stromes. Liebmann H.), Münchner Beitr. Abwasser, — Fisch. — und Flussbiol., 1954, 2, 310—315 (нем.)

Речные запруды способствуют накоплению около них донных отложений. При попадании в реку органич. грубодисперсных примесей (ГП), способных к загниванию, отложения ила могут вызвать вторичное загрязнение, которое не возникло бы в отсутствие плотины. Важно поэтому тщательно освобождать от ГП городские и промышленные сточные воды, сбрасываемые в реку недалеко от плотины. Наличие плотин меняет условия биологич. жизни водоема, в частности, может качественно ухудшить состав рыбных пород. Рекомендуется в береговой зоне реки, где меньше сказывается влияние плотин, ставить искусств. садки для метания икры, разводить сорта рыб, более стойкие в новых условиях (напр., угрей). Разрастающиеся в береговой зоне заросли камыша следует выкашивать, чтобы предупредить накопление ила.

**72594. Образование слизи в загрязненной воде. I. Лабораторный и полевой методы изучения. Эйкеле-кян, Кросби** (Slime formation in polluted waters. I. Laboratory and field study methods. Heukelejian H., Crosby E. S.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 12, 1391—1398 (англ.)

Описаны лабор. и полевые установки для изучения условий образования слизистой пленки (СП) на твердых поверхностях, соприкасающихся с загрязненной водой. Лабор. опыты проводились в аквариумах с водой, куда помещались предметные стекла микроскопа. Изучались факторы, влияющие на образование СП. В полевых опытах изучалось влияние материала поверхности на образование СП. Опыты продолжались в течение 6 недель; через недельные интервалы образовавшиеся СП снимались, высушивались и взвешивались.

**72595. Выпуск промышленных сточных вод и отходов в городскую канализацию: дискуссия по общим вопросам, тарифам и стандартам. Крайг** (The admission of trade wastes into sewers: a discussion on policy, tariffs, and standards. Krige P. R.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 1, 10—17, discuss. 17—18 (англ.)

**72596. Работа канализационной сети города Нью-Йорка. Руни** (Maintenance of the New York city intercepting sewer system. Rooney John J.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 1, 107—112 (англ.)

**72597. Опыт пускового периода Северо-восточной станции очистки сточных вод в Филадельфии. Хут** (Early operating experiences at Philadelphia Northeast. Hoot Ralph A.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 3, 337—344 (англ.)

**72598. Удаление сточных вод в Южной Африке. Постумус, Пинар** (A survey of sewage disposal practice in Southern Africa. Posthumus A. S., Pienaar P. J. J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 1, 37—39 (англ.)

**72599. Сточные воды. Мацеяк** (Wody ściekowe. Maciejak Teresa), Nafta (Kraków), 1955, 11, № 12, 291—292 (польск.)

**72600. Научно-техническая конференция, посвященная проблеме промышленных сточных вод.**— (Konferencja naukowo-techniczna pt. «Zagadnienia Ścieków przemysłowych».), Przem. chem., 1956, 12, № 3, 173—176 (польск.)

**72601. Германско-чехословацкая научно-техническая конференция, посвященная вопросу обесфеоливания промышленных сточных вод** (Niemiecko-czechosłowacka konferencja naukowo-techniczna na temat odfeolowania ścieków przemysłowych. W. N.), Przem. chem., 1956, 12, № 3, 176—177 (польск.)

**72602. Экстракция фенолов из сточных вод в противоточной центрифуге. Кайзер** (Dephenolizing of wastes and other liquors by centrifugal countercurrent sol-

vent extraction. Kaiser Herbert R.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 3, 311—320 (англ.)

Исследовалась экстракция легкими нефтепродуктами фенолов из аммиачной воды, получающейся при газификации угля. Опыты проводились в центробежном противоточном экстракторе лабор., полупромышленного и производственного масштабов. Контакт р-рителя и воды происходит непрерывно противотоком в перфорированных концентрич. и спиральных элементах вращающегося ротора. Р-ритель закачивается к периферии, вода — к центру ротора. Тяжелая фаза (вода) поступает из центра к периферии, вытесняя легкую фазу к центру. Под действием центробежной силы, превосходящей в 2000—5000 раз силу тяжести, в контактных элементах ротора осуществляется многократное смешение и разделение фаз. Достигнуто снижение конц-ии фенолов с 2000 до < 5 мг/л при отношении кол-в р-рителя и воды, равном 1:1, и до 3 мг/л при отношении 1,5:1. Ротор экстрактора производственного масштаба имеет диам. 900 мм, вместимость 900 л, число оборотов 2000 в мин. Производительность экстрактора ~ 90 м³/час. В лабор. масштабе изучен вопрос регенерации р-рителя щелочью с получением фенолятов. Для контакта р-рителя и щелочи использовались те же экстракторы. Вопрос об аккумуляции в р-рителе смол остается невыясненным.

**72603. Измерение pH и gH сточных вод. Нуазетт** (Le pH et le rH des eaux résiduaires. Noiset G.), Eau, 1954, 41, № 4, 61—67 (франц.)

**72604 Д. Экспериментальное исследование защитного действия фосфатов при сверхвысоком давлении и режиме нулевой гидратной щелочности. Липов Ю. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. энерг. ин-т, М., 1956

**72605 П. Способ удаления нитритов из вод, применяемых для производственных надобностей** (Verfahren zur Entfernung von Nitrit aus Gebrauchswässern) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 923418, 10.02.55

Воду пропускают через Н-катионит, полученный конденсацией фенолов, алифатич. или ароматич. аминов или их смесей, с формальдегидом. Регенерацию катионита осуществляют 5%-ной HCl или 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**72606 П. Обработка сточных вод** (Treating impure liquids) [Dorr Co.]. Англ. пат. 692100, 27.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 4, 860—861 (нем.)]

В определенной зоне очистного сооружения удерживается часть содержащихся в сточных водах (СВ) грубодисперсных примесей (ГП), поддерживаемых во взвешенном состоянии. Быстро осаждающиеся ГП удаляются через донные выпуски. Для этой цели между отверстием выпуска и разделительной стенкой, служащей для задержания взвешенных ГП, имеется сборный лоток. Взвешенные ГП смешиваются с поступающей в сооружение СВ при одновременной подаче в смесь воздуха. Смесь поступает на сооружение, где происходит агломерация ГП и выпадение их в осадок.

**72607 П. Обесфеоливание промышленных сточных вод** (Freeing waste waters from phenol) [Metallgesellschaft A.-G.]. Австрал. пат. 159201, 21.10.54

Метод обесфеоливания промышленных сточных вод путем экстракции низкокипящими экстрагентами отличается тем, что экстракция проводится в 2 цикла. В 1-м цикле используются небольшие кол-ва экстрагента (10—20%) и регенерация его осуществляется дистилляцией. Во 2-м цикле экстрагент применяется в кол-ве 100—300% и регенерируется обработкой щелочью.



72608 П. Микробицидная обработка воды. Стейнер, Джонсон (Microbiocidal water treatment. Stayner Richard D., Johnson Gordon B.) [California Research Corp.] Пат. США 2692231, 19.10.54

Для обработки сточных вод бумажных ф-к, содержащих микроорганизмы, к ним добавляют 50—250 мг/л реагента, состоящего из 30—90 вес. % соли алкилбензилтриметиламмония, содержащего в алкильной группе 6—26 атомов С, и из 10—70 вес. % неанионоактивного органич. в-ва, имеющего растворимость в воде < 5% и содержащего гидрофобную группу с высоким молекулярным весом, типа соснового масла или эфиров октилфенилэтиленгликоля и октилфенилдиэтиленгликоля. С. К.

См. также: Анализ 71962, 72005, 72194. Коррозия 73728, 73730, 73731. Водоемы и водотоки 71481—71484, 71488—71490.

### ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

72609. Городской газ из угля и нефти. Харман (Oil or coal. Coal—or oil? Harman E. H.), Gas Times, 1955, 83, № 846, 205, 206, 208; Gas World, 1955, 141, № 3692, 1324—1326 (англ.)

Сравнительные данные по произ-ву городского газа из угля и нефтяного сырья в Англии. В. К.

72610. Существенные факторы в систематике и происхождении углей. Фукс (Wesentliche Variable in der Systematik und in der Entstehung der Kohlen. Fuhs W.), Brennstoff-Chemie, 1953, 34, 11/12, 161—167 (нем.)

Рассматривается систематика углей по их назначению и свойствам, причем считается, что она должна основываться на хим. структуре углей. Последняя связана со степенью обуглероживания, которая может характеризоваться кол-вом  $O_2$  в молекуле в-ва угля. Происхождение бурых углей из первичной растительной среды связано с экзотермич. р-цией окисления, относительно легко идущей в естественных условиях. Образование каменных углей идет с участием эндотермич. р-ции восстановления, при которой происходит разрыв связей с  $O_2$  в молекуле первичного в-ва. Температурный интервал р-ции 400—800°, энергия активации  $10^4$ — $10^5$  кал/моль. Термодинамич. анализ предполагает независимость степени обуглероживания от давления, а решающим фактором является влияние т-ры и времени р-ции. Поэтому в естественных условиях быстрое обуглероживание проходит вблизи вулканич. очагов высоких т-р. М. К.

72611. Добыча и химическая технология угля. Курокава (石炭採掘と化学技術. 黒川眞武), 燃料協会誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1954, 33, № 321, 2—11 (япон.; рез. англ.)

72612. Промышленное использование графита и угле-рода. Бейс (Grafiet en koolstof als werkstof voor industriële toepassingen. Buis M.), Ingenieur (Utrecht), 1954, 66, № 47, С. 83—С. 93 (голл.; рез. англ.)

72613. Коксогазовые заводы в Думбартоне (США) (New works at Dumbarton.—), Gas Times, 1954, 81, № 830, 40, 45—46, 48 (англ.)

Описание технологич. схемы з-дов, цехов углеподготовки, коксования, улавливания и газочистки. Н. К.

72614. Наука и уголь. Тауненд (Science and coal. Townsend D. T. A.), Gas J., 1954, 277, № 4736, 593—597, 599, 602 (англ.)

72615. Хлорирование украинского бурого угля в среде пятихлористой сурьмы. Кретов А. Е., Савин М. И., Шембор М. И., Тр. Днепротр. хим.-тех. ин-та, 1955, 4, 90—94

Впервые проведено исследование хлорирования украинских бурых углей в среде  $SbCl_5$  при т-рах 125, 150, 175 и 200° — непрерывно в течение 6 суток. При разгонке жидких летучих продуктов хлорирования получены две фракции: первая фракция, содержащая фосген, вторая фракция, содержащая  $CCl_4$ . Образование летучих продуктов хлорирования авторы объясняют отщеплением хлорированных боковых цепей угольного в-ва. В нелетучем продукте боковые цепи отщепляются в процессе хлорирования. Нелетучие продукты хлорирования с содержанием хлора до 60% являются циклич. многоядерными соединениями. По отношению кол-ва образующихся летучих продуктов хлорирования к нелетучим можно судить о кол-ве боковых цепей в исходном угольном веществе. М. Л.

72616. Значение микробиологических процессов в саморазогревании угля, сложенного в штабеля. Заварзина Н. Б., Микробиология, 1956, 25, № 2, 200—207

Микробиологические анализы образцов бурого и газового углей показали, что в них встречаются плесневые грибы и бактерии, окисляющие твердые углеводороды. С помощью метода обострения предметного стекла микроорганизмами (М) установлено, что по мере поднятия т-ры в штабелях газового угля до 55° содержащаяся в них микрофлора отмирает. Опыты по самовозгоранию угля в лабор. условиях показали, что М в угле не имеют достаточного кол-ва усвояемых органич. в-в, чтобы вызвать поднятие т-ры в угле. Частичная стерилизация штабеля разогревающегося газового угля путем внесения формалина в штабель не задерживала процесса саморазогревания. Подтверждается независимость процессов саморазогревания штабелей угля и процесса поднятия т-ры выше 40—50° от деятельности М. Высказано предположение, что эти процессы обусловлены цепными хим. реакциями. М. Л.

72617. Тонкое измельчение угля и кокса. Тейлор (The fine crushing of coal and coke. Taylor J.), J. Inst. Fuel., 1954, 27, № 160, 249—254 (англ.)

72618. Шихтование углей для производства кокса. Холл, Ли (Blending of coal for carbonisation with special reference to oven coke manufacture. Hall G. E., Lee G. W.), Gas World, 1953, 137, № 3588, 1391—1395 (англ.)

72619. Второй международный конгресс в Эссене по обогащению каменных углей (Zweiter Internationaler Kongreß für Steinkohlenaufbereitung in Essen—20/25. September 1954.—), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, 8, № 1, 35—36 (нем.)

72620. Флотация мелкого угля. Муазе (De l'aptitude à la flottation des charbons fins. Moïset P.), Publ. Assoc. ingrs. Fac. polytechn. Mons, 1955, № 1, 1—15 (франц.)

Исследовано влияние гранулометрич. состава, зольности и природы реагента на флотацию (Ф) мелкого угля, проводившуюся в лабор. машине Денвера на 500 г, при отношении Т:Ж = 1:4 и рН 6,3; проведены 3 серии опытов с подобранным содержанием золы в угле, равным 20, 40 и 60%, с применением в качестве собирателя технич. крезоло. Показано, что для получения чистого концентрата данного класса следует исключать частицы меньшего размера; при этом однако получается более слабое извлечение по весу. Для образца с содержанием 20% золы — извлечение по весу и содержание золы в концентрате почти не зависит от конц-ии собирателя. Показано, что для класса 14—20 меш. при Ф образца угля с содержанием 20% золы можно извлечь концентрат с 5,7% золы, при Ф образца с содержанием 40% — концентрат с 8,3% и при Ф материала с 60% золы — концентрат с 11,5% золы. М. Л.

**72621.** Влияние окисления углей на их флотационные свойства. Сунь Сю-Чжуань (Effects of oxidation of coals on their flotation properties. Sun Shiou-Chuan), Mining Engng, 1954, 6, № 4, 396—401 (англ.)

В опытах по исследованию влияния окисления углей на их флотуемость и по подбору эффективных собирателей окисление проводилось в обогреваемой стеклянной трубке в течение 150—250 час. Опыты по флотации различных углей легким минер. маслом и другими нейтр. углеводородными собирателями (деканом, додеканом и тетрадеканом) показали, что флотуемость неокисленных углей понижается при переходе от битуминозных углей к антрациту и лигниту и что с увеличением степени окисления углей происходит постепенное понижение их флотуемости. Поверхностное окисление углей, в частности, антрацита и лигнита, при низких т-рах вызывает незначительное повышение их флотуемости. Средне окисленные угли отличаются низкой флотуемостью, обусловленной, в основном, водонерастворимыми продуктами окисления их окисленных поверхностей. Изучение влияния водорастворимых продуктов окисления на флотуемость неокисленных углей показало, что поведение этих продуктов является результатом различных стадий окисления. Продукты 1-й стадии окисления являются слабыми собирателями, продукты 2-й стадии — смесью слабых собирателей и слабых депрессоров, а продукты 3-й стадии — смесью слабых и умеренных депрессоров. В целом влияние водорастворимых продуктов окисления на понижение флотуемости углей незначительно по сравнению с играющим главную роль влиянием водонерастворимых угольных поверхностей. Наиболее эффективными собирателями для окисленных углей и коксов являются катионные реагенты, напр. солянокислый лауриламмин, причем флотуемость окисленных углей возрастает с понижением pH. При флотации неокисленных антрацитов и бурых углей масляными собирателями оптимум pH соответственно равен 7 и 7,5. М. Л.

**72622.** Усовершенствование процесса коксования английских каменных углей. Поулсон (Developments in the distillation of scottish coals. Poulson C. A.), Gas Times, 1954, 81, № 830, 59—61 (англ.)

**72623.** Режимы давлений в коксовой печи по современным данным. Калиновский (Układ warunków ciśnieniowych pieca koksowniczego w świetle dotychczasowych badań. Kalinowski Bohdan), Hutnik (Stalinogród), 1955, 22, № 3, 90—98 (польск.)

**72624.** Использование коксового газа в качестве сырья для химического синтеза. Бойл (Empleo del gas de coque como materia prima en síntesis química. Boyle J. L.), Industria y química, 1954, 16, № 7, 401—403, 423 (исп.)

**72625.** Парофазное каталитическое окисление продуктов каменноугольной смолы. Гофман М. В., Голуб А. И., Кокс и химия, 1956, № 2, 51—55

Результаты исследования парофазного окисления воздухом нафталина, фенантрена, флуорена, антрацена и хризена при 450—460° на  $V_2O_5$ -катализаторе показали, что эти компоненты каменноугольной смолы могут окисляться во фталевый ангидрид (I) в одинаковых условиях и, следовательно, не обязательно их выделение из смолы, т. е. переработке могут непосредственно подвергаться ее узкие фракции. Исследовалось парофазное окисление в тех же условиях нафталиновой, фенантреновой, антраценовых 1-й и 2-й фракций и фракции легко-среднего масла каменноугольной смолы; выходы кислотных продуктов в пересчете на I (кроме I получены и выделены малениновый ангидрид и антрахинон) получены соответственно в вес. % от фракции 82,7; 45; 34,4; 23; 33,4. Производительность катализатора при окис-

лении нафталиновой фракции сопоставима с производительностью, известной для чистого нафталина (~140 г/л катализатора в 1 час). В. К.

**72626.** Новая коксовая установка в Индии.—(New coke oven plant at Sindri.), Indian and East Engr., 1954, 115, № 6, 819—821 (англ.)

**72627.** Современные коксовые печи, их классификация и некоторые технологические характеристики. Фарафанов (Modern coke ovens: their classification and certain technological characteristics. Farafanow W.), Gas World, 1954, 140, № 3651, 35—44, 46 (англ.)

**72628.** Польские битуминозные сланцы и возможность их использования в строительстве и дорожном деле. Пыюр (Polskie łupki bitumiczne i możliwości ich użytkowania dla celów budowlanych i drogowych. Pyjor Stanisław), Mater. budowl., 1954, 9, № 6, 155—156 (польск.)

**72629.** Применение современных способов разделения на компоненты к высококипящему дистиллату сланцевого масла. Диннин, Смит, Ван-Митер, Олбрайт, Антони (Application of separation techniques to a highboiling shale-oil distillate. Dinneen G. U., Smith J. R., Van Meter R. A., Albright C. S., Anthoney W. R.), Analyst. Chem., 1955, 27, № 2, 185—190 (англ.)

**72630.** О влиянии минеральной массы при термическом разложении кукурузного горючего сланца. Аарна А. Я., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1953, № 48, А, 1—11

**72631.** О термическом разложении пылевидного волжского сланца в потоке пара. Каширский В. Г., Петелина В. С., Лобачева Н. Б., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 5, 755—759

Исследование процесса термич. разложения пылевидного сланца одного из месторождений Поволжья проводилось в трубчатом реакторе с внешним обогревом в потоке водяного пара. Исследование выхода и состава газа при термич. разложении сланца при т-рах стенки реактора 550, 700, 850 и 1000° показало, что даже при кратковременном пребывании пыле-паровой смеси в высокотемпературной зоне происходит интенсивное газообразование. При т-ре потока за реактором < 600° — газообразование идет, в основном, за счет глубокого термич. превращения органич. в-ва сланца; выше 600° — наблюдается резкое увеличение выхода газа, обусловленное углублением распада сложных углеводородов, и значительное обогащение пиролизного газа водородом. Проведенными лабораторными опытами по термич. разложению пылевидного сланца доказана возможность получения газа с теплотворностью 2500—4000 кал/м³. М. Л.

**72632.** Практические указания по производству каменноугольного газа. Брюкнер (Notions pratiques concernant la fabrication du gaz de houille. Bruckner H.), J. usines gaz., 1955, 79, № 2, 51—57 (франц.)

**72633.** Подземная газификация.—(La gassificazione sotterranea.), Quaderni studi e notizie, 1954, 10, № 172, 436—441 (итал.)

**72634.** Развитие газификации многозоных углей под высоким давлением. Хубман (Progressi nella gasificazione ad alta pressione di carboni minuti ad alto contenuto di ceneri. Hubman Otto), Gas, 1955, 5, № 1, 2—7 (итал.)

**72635.** Газификация углей западного крыла Большого Донбасса. Даль В. И., Фоменко О. С., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1955, № 4, 169—185

Приводятся характеристики углей Ново-Московского, Павлоградского и Петриковского месторождения Донбасса по содержанию влаги, зольности летучих в-в, S, по т. пл. золь и спекающей способности. Приведены результаты газификации этих углей и их полукокс в

лабор. газогенераторе днам. 170 мм и емкостью по углю 2,2 м<sup>3</sup>. Показана высокая реакционная способность (РС) полукоксов этих углей: РС полукокса угля Павлоградского месторождения близка к РС металлургич. кокса, а полукоксов углей Ново-Московского и Петриковского месторождений еще выше. Эти угли и их полукоксы признаны пригодными для газификации и даны рекомендации в свете решения проблемы комплексного энерго-хим. использования топлив: угли Ново-Московского и Павлоградского месторождений подвергать предварительному полукоксованию и газифицировать их полукоксы; угли Петриковского месторождения могут газифицироваться без полукоксования. В. К. 72636. Динамика газификации. Траустель (Über die Dynamik der Vergasung. Traustel S.), Brennstoff-Chemie, 1955, 36, № 11/12, 184—186 (нем.). Попытка дать основы технич. динамич. теории газификации. Б. Э. 72637. Перспективы производства и распределения городского газа в Тревизо (Италия). Риццо (Aspetti della produzione e distribuzione del gas nella città di Treviso. Rizzo Antonio), Metano, 1955, 9, № 2, 89—94 (итал.; рез. франц., англ., нем., исп.). 72638. Предложение по унификации номенклатуры и обозначений для горючих газов. Эхельхейзер (Vorschlag für eine einheitliche Benennung und Symbolisierung der Brenngase. Oechelhaeuser K.), Energietechnik, 1955, 5, № 4, 161—163 (нем.). 72639. Исследование свойств одоранта сульфана. Богомолов Б. Д., Соколова А. А., Тр. Арханг. лесотехн. ин-та им. Куйбышева, 1954, 14, 146—161 см. также РЖХим 1953, 5493. 72640. Опыт работы автоматизированных установок карбюрированного водяного газа. Данбар (Ten years experience with automatic C. W. G. plants. Dunbar H. C.), Gas J., 1954, 280, № 4774, 607—610, 615 (англ.). 72641. Каталитический газогенератор концентрического типа системы «Старк».—(Il generatore catalitico concentrico «Stark».), Gas (Roma), 1954, 4, № 10, 317—320 (итал.). 72642. Газовый завод в Крефельде. Херман, Зимон (Das Gaswerk in Krefeld. Herrmann Walter, Simon Mathias), Gas- und Wasserfach, 1955, 96, № 3, 65—70 (нем.). 72643. Сжигание коксовой мелочи для производства пара. Хейуорд (Breeze burning for steam raising. Hayward C. H. G.), Gas Times, 1954, 81, № 832, 173—174, 176—177 (англ.). 72644. Сжигание отходов промышленного производства в турбулентной суспензии с другим топливом. Раймондо (Valorizzazione dei residui di lavorazioni industriali: la loro combustione in sospensione turbolenta con altri combustibili. Raimondo Giacomo), Calore, 1954, 25, № 10, 461—473 (итал.). 72645. Сухая очистка газа. Прхлик, Новотный (Přispevek k problému suchého čistění plynu. Prchlik J., Novotný J.), Paliva, 1954, 34, № 2, 29—33 (чеш.). Сухая очистка бытового газа является недостаточной, кроме того очистная масса спекается при эксплуатации и при регенерации воспламеняется. Следует обогащать ее Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и делать более гомогенной. Очистку затрудняет значительное содержание смолы в газе. Е. С. 72646. Кондиционирование газов. Часть I. Очистка газа. Кол, Ризенфельд (Gas conditioning today. Part I. Kohl A. L., Riesenfeld F. C.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 11, 209—213 (англ.). Обзор современных методов очистки газов. Библ. 22 назв. П. Б. 72647. Химическое равновесие при горении. Джиберти (Equilibri chimici nella combustione. Giber-

ti Eugenio), Calore, 1955, 26, № 1, 44—55; № 2, 83—97 (итал.).

72648. Теоретические предпосылки и практические результаты по сжиганию основного промышленного топлива. Сандулли (Previsioni teoriche e risultati pratici nella combustione dei principali combustibili industriali nei generatori di vapore. Sandulli Domenico), Calore, 1954, 25, № 10, 426—446 (итал.). 72649. Изучение процесса газификации угля с помощью дифракции рентгеновских лучей. Уокер, Русинко (X-ray diffraction studies on carbon gasification. Walker P. L., Rusinko F., Jr.), Fuel, 1955, 34, Suppl. April, 22—28 (англ.).

72650 Д. Изучение процесса коксования свободно лежащего слоя угля. Королев Ю. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

72651 Д. Исследование кинетики выхода летучих из натурального топлива. Корчунов Ю. Н. Автореф. дис. канд. техн. н., Центр. н.-и. котлотурб. ин-т, Л., 1955

72652 Д. К познанию химических и физико-химических основ улавливания синильной кислоты из каменноугольного газа и переработки цианистых шламов. Линкс (Zur Kenntnis der chemischen und physikochemischen Grundlagen der Blausäurewäsche des Steinkohlengases und der Aufarbeitung des Cyanschlammes. Links E. Diss. Technische Hochschule, Karlsruhe, 1954), Z. Vereines dtsh. Ingr., 1954, 96, № 27, 940 (нем.).

72653 П. Способ полукоксования угля при газификации в газогенераторе. Ширенбек (Verfahren zum Schwelen von in einem Gaserzeuger zu vergasender Kohle. Schierenbeck Julius). Пат. ФРГ 928063, 23.05.55

Предложен способ предварительного полукоксования угля в швельшахте (Ш) газогенератора (в частности с жидким шлакоудалением), работающего на горячем дутье, поступающем из обогреваемого газом нагревателя (Н), отличающийся тем, что: 1) для полукоксования угля в Ш подаются в качестве теплоносителя продукты горения газа из Н с т-рой и в кол-ве, необходимыми для процесса полукоксования; 2) выходящий из Ш, не расходуемый на сушку угля, швельгаз направляется в Н в качестве горючего газа; 3) продукты горения из Н поступают в верхнюю часть Ш и распределяются в ней двумя потоками: меньший поток выводится сверху вместе с основной частью влаги угля, больший поток выводится снизу Ш, вместе с продуктами полукоксования; 4) к продуктам горения до или после их выхода из Ш добавляется генераторный газ; 5) в Н швельгаз сжигается нагретым воздухом. Даны схемы процесса. В. К.

72654 П. Получение окиси углерода и водорода из твердых топлив. Пири, Маккейн, Мозес (Preparation of carbon monoxide and hydrogen from carbonaceous solids. Peery Luther C., McKane Robert H., Moses Douglas V.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.], Канад. пат. 517136, 4. 10. 55

Предложен способ получения СО и Н<sub>2</sub> при неполном горении пылевидного угля с кислородом (конц-ия О<sub>2</sub> не < 90%) в присутствии водяного пара, с удалением жидкого шлака из реакционной зоны (РЗ), заключающийся в следующих операциях: смешении пылевидного угля с паром и кислородом; инжектировании этой смеси в РЗ, где идет неполное горение угля; отсоединении РЗ от атмосферы на входе — потоком смеси уголь — пар — О<sub>2</sub>, на выходе продуктивного газа (ПГ) — потоком его, на выходе жидкого шлака — водяным затвором. Вывод шлака и водяной затвор расположены ниже зоны горения, что обеспечивает свободный сток рас-



плавленного шлака в водяной затвор; часть ПГ при этом выпускается через отверстие для вывода шлака, чтобы поддерживать этот вывод горячим и не допускать образования шлаковых пробок. Площадь отверстия для вывода шлака составляет  $1/50-1/100$  поперечного сечения РЗ. Предложено исходную смесь приготавливать следующим образом: пылевидный уголь смешивается с паром в отношении пар: уголь 0,1—1,0 и затем полученная смесь смешивается с кислородом. Дана схема процесса. В. К.

См. также: Хим. исследования угля 71477. Угленосность 71478. Произ-во хим. продуктов из угля 72657. Обессеривание коксового газа 72227.

### ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

72655. Аргентинская нефтеперерабатывающая промышленность и ее перспективы. Риклс (Argentine petroleum problem: present and future. Rikles Bernardo), World Petrol., 1955, 26, № 6, 146, 148, 150, 152 (англ.)

72656. Изыскание новых источников получения газа в Англии. Кратори (The search for new sources of gas. Crathorn S. C.), Gas. J., 1955, 284, № 4822, 330—331 (англ.)

72657. Производство химических продуктов из каменного угля и нефти. Гивен (The production of chemicals from coal and petroleum. Given P. H.), Monthly Bull. Brit. Coal Utilis. Res. Assoc., 1955, 19, № 12, 589—606 (англ.)

Описаны основные виды органич. продуктов, получаемых на основе каменного угля и нефти, и отмечено расширение нефтехимич. произ-в в различных странах за последние 15 лет. Б. Г.

72658. Битумы — происхождение, состав, свойства и применение. Блом (Bitumen in alter und neuer Zeit. Blom A. V.), Chem. Rundschau, 1955, 8, № 10, 209—211 (нем.)

72659. Коммуникация и резервуары в нефтепереработке. Брэдли (Petroleum production. Bradley Bryant W.), Industr. and Engng. Chem., 1955, 47, № 7, 1353—1358 (англ.)

72660. Методы и организация инспекции технологического оборудования в нефтепереработке. Гейбл (Inspection procedures and organization. Gable M. W.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 3, 142—147 (англ.)

72661. Автоматика в нефтяной промышленности. Майор (La régulation automatique dans l'industrie du pétrole. Mayor Y.), Ind. pétrole, 1955, 23, № 282, 193, 193 (франц.)

72662. Замерзание углеводородных смесей. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Новости нефт. техн., Нефтепереработка, 1955, № 2, 14—16

Проводилось определение т-р выпадения первых кристаллов и потери подвижности жидкости для ~100 фракций углеводородных смесей различного состава, выкипающих в пределах 100—300°, разделенных хроматографически на однородные по хим. строению группы углеводородов. Показано, что высокая т-ра замерзания топлива вызывается наличием бициклич. ароматич. и парафиновых углеводородов нормального строения, выкипающих при т-ре > 200°. Отмечено, что наряду с переохлаждением, наиболее характерным для бициклич. ароматич. углеводородов, наблюдается эффект растворения, когда кристаллы в топливе исчезают при более низкой т-ре, чем т-ра начала кристаллизации. Эффект растворения имел место для некоторых парафино-нафтовых и нафтовых фракций и достигал 3—19°. Б. Э.

72663. Исследование индивидуального углеводородного состава технического изоктана. Николаева В. Г., Зимина К. И., Крейскоп В. Н., Новости нефт. техн., Нефтепереработка, 1956, № 1, 10—14

Приводятся результаты исследования индивидуального углеводородного состава технич. изоктана (ТО) методом комбинационного рассеяния света его узких фракций. ТО состоит главным образом из изопарафиновых углеводородов с тремя, двумя и одной метильными группами, при этом в наибольшем кол-ве содержится более сильно разветвленные углеводороды с тремя метильными группами и из них в преобладающем кол-ве присутствует 2,3,4-триметилпентан (27,4%). Наряду с этим в ТО содержится до 9% углеводородов, октановое число которых ниже, чем у базовых бензинов, к которым они добавляются, и 0,75% нафтовых углеводородов. Б. Э.

72664. Спектры люминесценции нефтепродуктов в замороженных растворах. Сидоров Н. К., Кириллов Л. А., Научн. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 596—598

Исследовались спектры свечения нефтяных фракций и смолстых в-в при т-ре жидкого кислорода (—183°). В этих условиях интенсивность свечения нефтепродуктов возрастает. Спектр люминесценции (СЛ) фракции 230—325°, обессмоленной по адсорбционному методу, при —183° мало отличается от СЛ при комнатной т-ре. СЛ смолстых в-в, особенно выделенных из высококапильных дистиллатов, при низких т-рах претерпевают существенные изменения. При —183° все нефтепродукты обладают длительным свечением, причем спектр флуоресценции сдвинут по сравнению со спектром флуоресценции в длинноволновую область. Б. Э.

72665. Проект DIN 51630 на специальные бензины. Основные требования к петролейному эфиру. — (Spezialbenzine. Petroläther. Mindestanforderungen. Norm-Entwurf, April 1955, DIN 51630.—), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 3, 175 (нем.)

Приводятся требования к качеству петр. эфира, применяемого преимущественно для экстракции, а также для аналитич. целей. Б. Э.

72666. Оценка сырых нефтей. Крозье, Гладель, Гиймен (Evaluation des pétroles bruts. Crozier A., Gladel Y. I., Guillemin A.), Rev. Inst. franc. petrole, 1955, 10, № 5, 414—446 (франц.; рез. англ.)

72667. Исследование американских нефтей. Стриплинг, Томпсон (Study of properties of gulf coast crude oils. Stripling J. B., Thompson R. B.), Petrol. Engr., 1954, 26, № 9, C-48, C-50—C-52 (англ.)

72668. Выгорание нефтей и нефтепродуктов со свободной поверхности в резервуарах. Павлов П. П., Хованова А. М., Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1955, № 11, 85—91 (рез. азерб.)

Изучалась скорость выгорания со свободной поверхности бензина, керосина, мазута и различных нефтей в емкости диам. 0,8 м. Скорость выгорания нефтепродуктов зависит от времени горения, фракционного состава, уд. веса, теплопроводности нефтепродуктов и содержания в них воды. По мере увеличения исходного содержания воды в нефтепродуктах, скорость выгорания их понижается и при содержании 0,6% воды, мазуты прямойгонки вообще не горят. После просушки нефтепродуктов скорость их выгорания резко увеличивается. Даются математич. зависимости скорости выгорания от времени горения и уд. веса нефтепродукта. Б. Э.

72669. Порфирины в нефти. Муньяппан (Porphyrins in petroleum. Munyappan T.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 5, 277—279 (англ.)

72670. Осушка газа на газолинных заводах. Помыкала (Osuszanie gazu w gazoliniarniach. Pomysłka Zofia), Nafta (Polska), 1956, 12, № 2, Biul. Inst. Naftowege, 2 (польск.)

Освещается работа ин-та нефти по осушке газа на газопиловых 3-дах адсорбционным методом. К. З.

72671. Разрушение нефтяных эмульсий химикатами.— (De cómo tratar emulsiones con sustancias químicas.—), *Petroleo interamer.*, 1954, 12, № 12, 50, 54, 62 (исп., англ.)

72672. Химия и технология гудриформинга. Барт, Облад, Хейнеман (La chimie et la technologie du houdriforming. Bart J. C., Oblad A. G., Heinemann Heinz), *Bull. Assoc. franç. techniciens. petrole*, 1954, № 108, 449—470 (франц.)

72673. Производство высококачественных моторных топлив путем рексформинга. Грот, Хензель, Стерба (Rexforming—a new process for making super quality motor fuels. Grote H. W., Haensel V., Sterba M. J.), *Petrol. World and Oil*, 1955, 52, № 13, 15—16, 19—20, 49 (англ.)

72674. Успехи в области нефтехимического синтеза. Эванс (Recent advances in petrochemicals. Evans Theodore W.), *J. Chem. Educ.*, 1955, 32, № 5, 242—247 (англ.)

72675. Методика испытания катализатора.— (Catalyst testing procedure.—), *Petrol. Times*, 1954, 58, № 1495, 1219—1220 (англ.)

72676. Колонны и резервуары нефтеперерабатывающих заводов. Гийо (Grands réservoirs et tours de raffinerie de pétrole. Guyot F.), *Ossature métall.*, 1954, 19, № 6, 302—306 (франц.)

72677. Крекинг парафинистых дистиллатов на установке Вудол-Докхем. Пато (Cracking di distillati paraffinosi nei forni Woodall-Dockham. Pataud Marcel), *Gas (Roma)*, 1954, 4, № 12, 382—386 (итал.)

72678. Опыты по термо-каталитическому крекингу легких углеводородов. Шенк, Остерло (Prove di cracking termico-catalitico su idrocarburi leggeri. Schenk P., Osterloh K.), *Gas (Roma)*, 1955, 5, № 3, 74—77 (итал.)

72679. Применение техники «подвижной насадки» в процессе пиролизического получения олефинов из газообразных парафинов. Килпатрик, Дин, Хола, Спид (Applicazione della tecnica a letto mobile alla produzione pirogenica di olefine da paraffine gassose. Kilpatrick M. O., Dean L. E., Hall D. S., Speed K. W.), *Riv. combust.*, 1954, 8, № 7-8, 513—525 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

72680. Изменение схемы двухпечных установок термического крекинга с реакционной камерой. Эрлих Б., *Новости нефт. техники, Нефтепереработка*, 1955, № 3, 3—7

Для улучшения работы двухпечной установки термического крекинга с реакционной камерой, предложен новый вариант ее работы. Для этого потребовалось установить дополнительно два насоса для откачки подогретого сырья из аккумулятора испарителя низкого давления в низ ректификационной колонны, замены насосов СП для откачки крекинг-остатка насосами КП НС-10 и замены трубчатых теплообменников крекинг-остатка теплообменниками «труба в трубе» типа «Восток». Применение нового варианта работы установки обеспечило нормальное крекирование тяжелого мазута, увеличение отбора кондиционного бензина, получаемого уже без вторичной перегонки и доведение производительности установки до уровня, предусмотренного проектом. Дается описание схемы работы по новому варианту. Б. Э.

72681. Гидрогенизация двуокиси углерода над катализатором никель на кизельгуре. Дью, Уайт, Слепечевич (Hydrogenation of carbon dioxide on nickel-kieselguhr catalyst. Dew J. N., White R. R., Sliepcevich C. M.), *Industr. and Engng Chem.*, 1955, 47, № 1, 140—146 (англ.)

72682. Развитие процесса гидрогенизации в ФРГ. Эттингер (New developments in hydrogenation.

Oettinger W.), *Petrol. Refiner*, 1955, 34, № 6, 161—164 (англ.)

72683. Каталитическая дегидрогенизация нафтенос с помощью сернистого ангидрида. Данфорт, Бендер (Catalytic dehydrogenation of naphthenes by sulfur dioxide. Danforth Joseph D., Bender Mary Jane), *Industr. and Engng Chem.*, 1954, 46, № 8, 1701—1708 (англ.)

Вследствие эндотермичности р-ции дегидрогенизации нафтенос при проведении процесса необходимо подводить большое кол-во тепла. Для восполнения тепла предложено р-цию дегидрогенизации совмещать с экзотермич. р-цией взаимодействия выделяющегося водорода с двуокисью серы с образованием  $H_2S$  и  $H_2O$ . При 500° двуокись серы с нафтенами не реагирует; в присутствии алюмосиликатов р-ция идет, но катализатор быстро отравляется и теряет активность. При применении активированного угля отравления его не происходит и р-ция протекает гладко. В статье приводятся результаты опытов дегидрогенизации на активированном угле в присутствии двуокиси серы, циклогексана, метилциклогексана, этилциклогексана, декалина и смеси метилциклогексана с циклогексаном. Опыты проводились в печи из графитового блока при атмосферном давлении. Полная конверсия двуокиси серы в сероводород обеспечивается при трех-пятикратном молярном отношении нафтенос к двуокиси серы. Исследование влияния т-ры при дегидрогенизации метилциклогексана показало, что при 420° продукт содержал 19% толуола и небольшое кол-во двуокиси серы и имел окраску. В продуктах дегидрогенизации при 460 и 499° двуокиси серы не содержалось, а содержание толуола составляло соответственно 19,2 и 22,4%. При дегидрогенизации этилциклогексана при 490° получено 27,4% этилбензола, а при дегидрогенизации декалина при 490°—32,5% нафталина вместо 4,5% нафталина, получаемого при дегидрогенизации декалина без двуокиси серы. При замене двуокиси серы двуокисью углерода дегидрогенизация не происходила. Р-ция дегидрогенизации нафтенос в присутствии двуокиси серы селективна. При пропускании через активированный уголь смеси 22,2% *n*-гексана и 77,8% метилциклогексана при 493° в присутствии 0,4 моля двуокиси серы получен катализат, содержащий 22,5% толуола, 21,4% *n*-гексана и 56,1% метилциклогексана. Выход толуола, считая на взятую в р-цию двуокись серы, составил 85%, а на метилциклогексан—28,5%. А. Ч.

72684. Получение осветлительного керосина из дистиллатов сернистых нефтей. Гольдштейн Д. Л., Гусенкова Е. А., *Новости нефт. техн., Нефтепереработка*, 1956, № 1, 22—23

Проводилась гидроочистка фракции 150—300° ромашкинской нефти и смеси фракций 120—240° и 240—320° в соотношении 2:1 на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при 380—400°, объемной скорости 1,0 и давл. 40 и 20 атм. Гидроочистка снижает содержание S и позволяет получить осветлительный керосин, отвечающий по всем основным показателям требованиям ГОСТ. Расход  $H_2$  составляет при 40 атм.—0,339, при 20 атм.—ниже 0,2%. Катализатор без регенерации работает ~ 2000 час. Процесс при 20 атм можно вести без подвода  $H_2$  извне, за счет водорода, выделяющегося при дегидрогенизации нафтенос на данном катализаторе; однако длительность работы последнего до регенерации при этом значительно сокращается. Б. Э.

72685. Производство заменителей природного газа путем газификации легких углеводородов под давлением. Петтиджон, Линден, Бейр (Recenti sviluppi nella tecnologia dei combustibili. Produzione continua di gas sostituibili al gas naturale mediante gassificazione sotto pressione di idrocarburi leggeri. Petty-

John E. S., Linden H. R., Bair W. G.), Riv. combust., 1954, 8, № 5, 377—394 (итал.)

72686. Регенеративный каталитический процесс газификации нефтяного сырья. Браун, Хаккетт (The regenerative O. N. I. A.—G. E. G. I. catalytic oil-gasification process. Brown R. B., Hackett R.), Gas J., 1956, 285, № 4832, 98—100 (англ.)

Сообщается о переоборудовании з-да карбюрированного водяного газа в эксперим. установку по регенеративной каталитич. газификации нефтепродуктов производительностью 7100—10000 м³ в сутки. Приведены показатели процесса при различных режимах работы установки и данные по экономике. В качестве сырья применялось тяжелое котельное топливо (разб. для уменьшения вязкости крекинг-дистиллатом). Теплотворность полученного газа 3800—4630 ккал/м³. П. Б.

72687. Новые катализаторы, применяемые при окислении воздухом твердых нефтяных продуктов. Калангарлы Х., Азерб. давлат. пед. инст. эсэрлэри, Тр. Азерб. гос. пед. ин-та, 1955, 2, 188—192

Проводилось окисление петролатума и парафина кислородом воздуха при т-рах 100—155° в продолжение 6—24 час. в присутствии 0,2% солей неорганич. к-т:  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  или  $MnCl_2$ . Катализатор растворялся в дистилл. воде (2%-ный р-р), р-р приливался к расплавленному парафину или петролатуму, интенсивно перемешивался и полученная смесь кипятилась при 105—110° до испарения воды, в результате чего катализатор хорошо распределялся в расплавленном продукте. Показано, что окисление в присутствии  $KMnO_4$  протекает лучше и быстрее, чем с другими катализаторами, при этом независимо от т-ры катализатора после шестичасового окисления образуется ~1% оксикислот, кол-во которых возрастает с увеличением времени окисления. Эфирные числа получаемой смеси к-т варьруют в пределах 42—47. Б. Э.

72688. Газификация тяжелых нефтяных остатков.— (The gasification of heavy fuel oil.—), Engineering, 1955, 180, № 4668, 89—90 (англ.)

72689. Сера из нефти. Эдуардс, Кшимуский, Лейстер, Мак-Каллум (Sulphur from petroleum. Edwards K. A. F., Krzymuski G. I., Laister P., McCallum I.), Petroleum, 1956, 19, № 1, 5—8, 11 (англ.)

Даны описания технологич. схем трех установок системы Гирботол и Фаолей (Англия) по улавливанию  $H_2S$  из промышленных газов диэтаноломином и по получению товарной серы из  $H_2S$  по усовершенствованному методу Клауса. Рассмотрены механизм образования S при сжигании  $H_2S$ , побочные р-ции и тепловой режим процесса. П. Б.

72690. Развитие нефтепереработки и нефтехимических процессов. Часть 2. Брукс (Development of petroleum and petrochemical processing. Part 2. Brooks Benjamin T.), Petrol. Engr, 1954, 26, № 2, C5—C10, C12 (англ.)

Обзор исследовательских работ по каталитич. процессам нефтепереработки, получению хим. продуктов из нефтяного сырья, а также по детонационностойкости углеводородов. Библ. 17 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 40658. А. Ч.

72691. Мазут и его применение в качестве топлива для промышленных объектов (Le mazout et son emploi dans le chauffage industriel), Usine nouvelle, 1955, Numéro special, printeins, 119—121, 123—125, 127—128 (франц.)

72692. Тяжелое нефтяное топливо для обжига кирпичей. Крейгсман (Heavy fuel oil as fuel for brick burning. Krijgsman J. G.), Brit. Clayworker, 1955, 63, № 753, 301—303 (англ.)

72693. Исследования в области битумных эмульсий. Чентолани (Nuove esperienze nel campo delle

emulsioni bituminose. Centolani Giuseppe), Asfalti-Bitumi-Catrami, 1954, 23, № 6, 245—246 (итал.)

72694. Исследование влияния асфальтенов на технологические свойства битумов. Рио, Черроне, Дель-Гранде (Ricerche sull' influenza degli asfaltini sulle caratteristiche tecnologiche dei bitumi. Rio A., Cerrone M., Del Grande R.), Chimica e industria, 1955, 37, № 4, 262—269 (итал.; рез. франц., исп., нем.)

72695. Разрушение битумной изоляции под действием микробов. Темме (Mikroben als Ursache der Zerstörung einer Bitumenisolierung. Temme Th.), Bitum. Teere, Asph., Pechе und verw. Stoffe, 1955, 6, № 5, 161—164 (нем.)

72696. Смесительные установки для битумных материалов. Д'Алло (Asphalt plants what every inspector should know. D'Allo R. P.), Western Constr., 1954, 29, № 10, 69—71 (англ.)

72697. Селективное выделение сероводорода из углеводородных газов. Шервуд (La separazione selettiva dell'  $H_2S$  dai gas di idrocarburi. Sherwood P. W.), Riv. ital. petrol., 1954, 22, № 253, 43—45 (итал.)

72698. Исследование состава газов месторождения Ляк (Франция). Бюзон, Фавр (Étude de la composition des gaz du gisement de Lacq. Buzon J., Favre J.), Rev. Inst. franc. petrole, 1955, 10, № 5, 387—390 (франц.; рез. англ.)

72699. Получение синтез-газа путем конверсии природных газов с кислородом. Борелли, Тиатини (Produzione di gas di sintesi per cracking con ossigeno di gas naturale. Borelli T., Teatini A.), Riv. combust., 1955, 9, № 1, 35—45 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

72700. Прибор для обнаружения и локализации утечки газа. Гилпин (New tool for indicating and finding gas leaks. Gilpin William), Canad. Gas J., 1954, 47, № 6, 40—41 (англ.)

72701. Экспериментальное исследование сгорания природных газов. Ферро (Ricerche sperimentale sulla combustione del gas naturale. Ferro Antonio), Metano, 1955, 9, № 6, 369—383 (итал.; рез. англ.; франц., нем., исп.)

72702. Каталитический реформинг природных газов. Фернандес-Ромеро (Reformacion catalitica del gas natural. Fernandez Romero M.), Industria y quimica, 1954, 16, № 7, 393—396 (исп.)

72703. Получение и использование рудничного метана в Сааре. Шрёдер (Die Gewinnung und Verwertung des Grubenmethans im Saarland. Schroeder Wilhelm), Gas- und Wasserfach, 1955, 96, № 7, 193—197 (нем.)

72704. Контроль и регулирование вязкости тяжелых топлив. Улрих, Мейсон (Viscosity control of heavy fuel. Ulrich J. A., Jr, Mason C. E., Jr), Diesel progress, 1954, Nov., 50—51 (англ.)

72705. Методы определения асфальтенов в битуме Ризика (I metodi seguiti per la ricerca degli asfaltini nei bitumi. Risica Luigi), Riv. minerar. siciliana, 1954, 5, № 28-29, 181—193 (итал.)

72706. Комитет по детонации. [Франция]. Кермаррек (Le Comité de la détonation. Kermarrec F.), Rev. Inst. franc. pétrole, 1955, 10, № 5, 457—462 (франц.; рез. англ.)

Описана работа комитета по детонации при ин-те Нефти во Франции. И. Р.

72707. Применение тяжелого нефтяного топлива для дизелей. Циммерман (L'impiego della nafta pesante quale combustibile nei motori Diesel. Zimmermann Giorgio), Ingegneri, 1954, 28, № 1, 28—34 (итал.)



72708. Топлива для двигателей дизеля. Берти, Падовани, Палеари, Синиромед (Combustibili per motori diesel. Berti V., Padovani C., Paleari C., Siniramed C.), Riv. combust., 1955, 9, № 5, 435—461 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

72709. Октановое число и химическое строение жидкого топлива. Папини (Numero di ottano e costituzione chimica dei carburanti. Papini Giuseppe), Idrocarburi, 1954, 3, № 5, 17—19, 21—22 (итал.)

72710. Состав и свойства продуктов синтеза, полученных из окиси углерода и водорода над железными катализаторами. Сообщение 1. Хейфец Б. М., Миловидова Н. В., Рапопорт И. В., Химия и технология топлива, 1956, № 2, 35—45

Исследовались первичные продукты, полученные при синтезе из CO и H<sub>2</sub> на полупромышленной установке над Fe-Si-катализатором, активированным K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, при 210—240° и давл. 10 ат. Жидкие продукты разгонялись на фракции и последние хроматографически разделяли на углеводородную часть и кислородсодержащие соединения, которые и подвергались исследованию методами комплексообразования с мочевиной, фракционной кристаллизацией и р-цией с SbCl<sub>5</sub>, а также методами комбинационного рассеяния света и изучения спектров поглощения в ИК-области. Показано, что продукты синтеза, в основном, состоят из олефиновых и парафиновых углеводородов, преимущественно нормального строения с небольшой примесью кислородсодержащих соединений, при этом содержание олефинов снижается по мере увеличения мол. веса фракций. Олефины состоят из транс-изомеров (50—70%) и α-олефинов. Фракции до 180° могут быть использованы как автобензины, фракции 180—320° — как высокоцетановая добавка к дизтопливу. Б. Э.

72711. Исследование состава бензина Жирновской нефти. Николаева В. Г., Зимина К. И., Полякова А. А., Химия и технология топлива, 1956, № 2, 23—26

С помощью спектра комб. расс. света и на основании физ.-хим. констант узких фракций, полученных при четкой ректификации, изучен групповой и углеводородный состав бензина жирновской нефти, выкипающего до 175°. Отличительными особенностями бензина являются: отсутствие нормальных парафиновых углеводородов, а также циклопентана, метилциклопентана, циклогексана и метилциклогексана; высокое содержание сильно разветвленных парафиновых углеводородов с двумя и тремя метильными группами во фракции до 120° (вследствие чего она обладает высокой детонационной стойкостью) и резкое снижение их кол-ва в высококипящих фракциях с одновременным увеличением содержания низкооктановых нафтеновых углеводородов. Впервые в бензине прямой перегонки обнаружены 2,2,3-триметилбутан (триптан) и 2,2,3-триметилпентан. Б. Э.

72712. Стабилизация крекинг-керосинов. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1956, № 2, 17—18

Методом хроматографич. анализа определялось изменение кол-ва кислородных соединений (КС) в прямыхгонных топливах и в топливах термич. крекинга при их хранении в 200 л бочках. Установлено, что с увеличением продолжительности хранения повышение кол-ва КС мало заметно у топлив прямойгонки и значительно у крекинг-топлив. Соединения кислого характера состоят из оксикислот и составляют лишь небольшую часть КС, а нейтр. соединения составляют 97—99% всех КС и, в основном, состоят из спиртов ароматич. характера, имеющих боковую ненасыщ. цепь. В лигроино-керосиновых фракциях при хранении наиболее подвержены окислению моноциклич. ароматич. углеводороды с боковой ненасыщ. цепью, состоящей из 4—7 атомов С. Окисление крекинг-керосинов при 70° кислородом воздуха с

последующим удалением хроматографич. путем КС, образовавшихся при окислении и добавлением антиокислителя-параоксидифениламина, позволяет получить топливо, близкое по стабильности к топливу прямойгонки. Б. Э.

72713. Жидкое топливо для двигателей, применяемых в сельском хозяйстве. Приореелли (I combustibili liquidi per i motori agricoli. Priorelli Giuseppe), Macch. e motori agric., 1954, 12, № 9, 47—58 (итал.)

72714. Получение смесей авиационных бензинов. Предетти (La miscelazione delle benzine da aviazione. Predetti Aldo), Rivoluzione industr., 1955, 3, № 27, 44—51 (итал.)

72715. Изучение синтеза Фишера — Тропша в английской исследовательской топливной станции. Холл (Research on the Fischer-Tropsch synthesis at the british fuel research station. Hall C. C.), Riv. combust., 1955, 9, № 5, 365—398 (англ.; рез. итал., франц., нем.) Подробное сообщение по результатам исследований, проведенных в области синтеза Фишера — Тропша. Исследования охватывают получение и изучение свойств топлив, масел, парафинов и хим. продуктов, в частности, работы по применению Fe-катализаторов в псевдооживленном слое. Разбирается механизм процесса. Б. Э.

72716. Реформинг газовых бензинов на угольном катализаторе. Кельцев Н. В., Селюниина Т. Н., Халиф А. Л., Газовая пром-сть, 1956, № 3, 35—38 Проводился реформинг газовых бензинов на активированном угле АГ-2. Реформинг фракции 90—150° бориславского газового бензина при 550—570° и времени контакта 9—10 сек. позволял повысить октановое число с 55,6 до 78—82, а при прибавлении тетраэтилсвинца в кол-ве 1,5 мл/кг с 80,2 до 92,0—93,1. В начальный период протекает интенсивная ароматизация и выход продукта составляет лишь 35%, а выход газа достигает 400 м<sup>3</sup>/т, затем наступает некоторая стабилизация выхода жидкого продукта (90%) и газа (~200 м<sup>3</sup>/т). Конечный продукт содержит 35—54% ароматич. углеводородов. Калорийность получаемого газа составляет 4500 ккал/м<sup>3</sup>, причем в его состав входит 62,1% H<sub>2</sub>. Б. Э.

72717. Тетраэтилсвинец и этилированный бензин. Эберт (Bleitetraäthyl-Bleibenzen. Ebert A.), Schweiz. techn. Z., 1955, 52, № 50, 893—897 (нем.; рез. франц.)

Обзор токсич. свойств тетраэтилсвинца (ТЭС) и этилированных бензинов, содержащих различное кол-во ТЭС, последствия отравления и меры предупреждения. Применение этилированных бензинов в Швейцарии. Библ. 28 назв. Б. Э.

72718. Стабилизация пламени встречной струей. Шаффер, Камбель (The effect of an opposing jet on flame stability. Schaffer Allan, Cambel Ali Bulet), Jet Propuls., 1955, 25, № 6, 284—287 (англ.) Описывается новый способ стабилизации пламен в потоке без применения плохообтекаемых тел — физ. стабилизаторов (ФС), а с помощью воздушной струи (ВС) направленной навстречу потоку горючей смеси. Преимущества нового способа: возможность варьирования скорости встречной струи в соответствии с изменением давления с высотой полета, изменяющего условия стабилизации; устранение ВС и соответственных потерь напора при отсутствии форсировки в системе дожига; более высокий предел срыва по скорости, напр., 63 м/сек для ФС и 73 м/сек для ВС для пламени в пропано-воздушной смеси. Расход воздуха в стабилизирующей струе ~1,6% от основного расхода. При замене воздуха в ВС на O<sub>2</sub> предел стабильности при сгорании бедных смесей расширяется, а при замене на N<sub>2</sub> стабилизация исчезает. Шлирен-фотографии показы-

вают, что стабилизирующее действие ВС связано с образованием рециркуляционной зоны. А. С.

72719. Исследование стабильности пламени для смесей углеводородных топлив. Курц (Flame stability studies with hydrocarbon mixtures. Kurz P. F.), Fuel, 1955, 34, № 3, 269—282 (англ.)

Концентрационные пределы стабильности  $C_l$  в смеси с воздухом определялись в бунзеновской горелке для двойных и в вихревой — для тройных смесей углеводородных топлив. Для бинарных смесей бутадиена-1,3 с изобутаном, этилена и ацетилена с этаном и тройных смесей этан-пропан-пропилен, метан-этан-пропан выпол-

няется закон аддитивности  $\sum_{a=1}^n C_a/C_a^x = 1$ , где

$C_a$  — конц-ии топлив в многокомпонентных, а  $C_a^x$  — в бинарных смесях с воздухом, соответствующие срыву пламени при данной скорости потока. Это дает возможность вычислить по известным значениям  $C_a^x$  состав многокомпонентных смесей на пределах. А. С.

72720. Образование и скорость сферических взрывных волн в газовых смесях. Мансон (Formation et célérité des ondes explosives sphériques dans les mélanges gazeux. Manson N.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1954, 9, № 4, 133—143 (франц.)

72721. Вопросы сгорания тяжелых топлив в газовых турбинах. Зульцер (Problèmes soulevés par la combustion d'huiles lourdes dans les turbines a gaz. Sulzer Peter), Rev. univers. mines, 1954, 10, № 12, 715—724 (франц.)

72722. Термодинамические диаграммы процесса сгорания в двигателе. Мачоче (Diagrammi termodinamici dei gas di combustione. Macioce Ernesto), Aerotecnica, 1953, 33, № 4, 288—290 (итал.; рез. англ.)

72723. Окислительный метод определения серы в нефтепродуктах. Чертков Я. Б., Маринченко Н. И., Афанасьева Н. А., Новости нефт. техники, Нефтепереработка, 1956, № 2, 8—9

Окислительный метод определения общей S путем сжигания навески испытуемого продукта в токе кислорода с последующим окислением  $SO_2$  перекисью водорода в  $SO_3$  применен для анализа светлых и темных нефтепродуктов. Расхождения между параллельными определениями не превышают 0,003%. Проверка точности метода путем сжигания р-ра элементарной S в м-гептане показала отклонения от действительного содержания  $S \leq 0,005\%$ . Б. Э.

72724. Теплотворная способность топлив и ее точное теоретическое определение. Вердура (Il potere calorifico dei combustibili e la sua determinazione teorica esatta. Verdura Fausto), Riv. aeronaut., 1955, 31, № 1, 33—49 (итал.)

72725. Недостатки метода определения температуры помутнения и замерзания топлив по ГОСТ 5066—52. Энглин Б. А., Новости нефт. техн., Нефтепереработка, 1956, № 1, 6—8

Согласно ГОСТ 5066—52 определение т-ры помутнения топлив, обусловленной наличием в последних растворенной воды, производится в условиях контакта охлаждаемого топлива с теплым комнатным воздухом, а не с холодным, как это имеет место в реальных условиях; в результате содержание воды в топливе, а следовательно и т-ра его помутнения получаются завышенными, особенно в летнее время. Рекомендуемый метод обезвоживания топлива путем сушки его  $Na_2SO_4$  или  $CaCl_2$  с последующим фильтрованием не пригоден, так как 15-минутное перемешивание топлива с  $CaCl_2$  почти не осушает топлива, и даже частично осушенное топливо (при более длительном его перемешивании с  $CaCl_2$ ) при фильтрации вновь насыщается влагой из воздуха. Б. Э.

72726. Анализ автомобильных выхлопных газов с помощью масс — спектроскопии. Уокер, О'Хара (Analysis of automobile exhaust gases by mass spectrometry. Walker J. K., O'Hara C. L.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 5, 825—828 (англ.)

72727. Опыт применения нафтенов меди в нефтяной промышленности. Буторин Н. П., Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 1955, № 17, 128—138

Разработан новый способ определения агрессивной S в бензинах, предлагаемый для оперативного контроля бензоочистки и бензиновой продукции. Вместо длительного определения S ламповым методом производится титрование бензина р-ром нафтенов меди. Р-ция протекает в гомогенной среде с последующим образованием осадков сульфида и меркаптидов меди. Метод разрабатывался на заводской пентано-аминовой фракции, содержащей 19,9—25,6 мг S на 100 мл, на газбензине и бензиновых дистиллатах (из грозненских и туймазинских нефтей) с содержанием S 0—12 мг и до 81,5 мг на 100 мл. Приведено описание предлагаемой методики. Показано, что при щел. очистке малосернистых бензиновых дистиллатов щелочь тратится не на удаление S, а главным образом на нейтр-цию растворенного углекислого газа. Г. М.

72728. Аппаратура, обеспечивающая хранение в хороших условиях больших объемов масел, применяемых при резании металлов. Мак-Киббен (System for maintaining a large volume of cutting oil in good condition. McKibben R. F.), Machinery (London), 1955, 86, № 2218, 1109—1112 (англ.)

72729. Эффект совместного действия двух присадок, улучшающих индекс вязкости, на смазочные масла. Уортон (Effect on V. I. of two viscosity index improvers. Wharton G. W.), Petrol. Engr., 1954, 26, № 8, C63—C66 (англ.)

72730. Современные направления в области моторных масел в США. Грофф (Les tendances nouvelles des huiles moteurs aux U. S. A. Groff Jean), J. Soc. ingrs. automob., 1955, 28, № 1, 4—8 (франц.)

72731. Графическое изображение вязкости моторных масел марки «Мультиград» (всесезонных). Грофф (Représentation graphique des huiles moteurs «Multi-grades» sous le rapport de la viscosité. Groff J. I. E.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1955, 10, № 7, 811—814 (франц.)

72732. О свойствах парафинистых масел при низких температурах. Виноградов Г. В., Лебедев В. Г., Химия и технология топлива, 1956, № 3, 54—58

Для изучения упруго-пластич. и вязкостных свойств масел, содержащих твердые парафины, использовался спец. ротационный прибор с рифленными и гладкими цилиндрами. Испытание проводилось путем определения зависимости напряжения сдвига ( $\tau$ ) — деформация ( $\gamma$ ) по методу постоянно возрастающих  $\tau$  (скорость нагружения  $3,6 \cdot 10^{-2}$  Гсм<sup>-2</sup> сек<sup>-1</sup>). Исследованы смеси масла МС-14 с синтетич. парафином (т. пл. 95°) и эмбенские парафинистые (концентрат, рафинат) и депарафинированное масла как содержащие, так и не содержащие депрессорную присадку типа сантопур; все масла испытывались при —15°, кроме концентрата (—7°). Исследованные масла ведут себя подобно пластичным твердым телам: на кривых  $\gamma$  ( $\tau$ ) отмечается четкий переход через предел прочности ( $\tau_{ur}$ ). Наличие в концентрате асфальто-смолистых в-в уменьшает его пластичность. После введения в масло депрессорной присадки имеет место уменьшение и исчезновение  $\tau_{ur}$ . Она начинает вести себя подобно высоковязким структурированным жидкостям. Аналогично, хотя и в меньшей степени сказывается введение депрессорных присадок на изменение вязкости ( $\eta$ ) масел. При исследовании вязкостных свойств масел впервые показано, что уже при скорости деформации  $D \geq 250$  сек<sup>-1</sup> структура масла

может быть полностью разрушена и его  $\eta$  перестает зависеть от  $D$ . В. С.

72733. Влияние состава смазочного масла на износ двигателя. Мауджи (Engine wear as affected by lubricant composition, Mougey H. C.), ASTM Bull., 1954, № 198, 57—64 (англ.)

Дается обзор ряда статей, посвященных работам по износу, и приводится описание работ автора по исследованию коррозионного износа и противозадирных свойств смазочных масел. Испытания для оценки коррозионного износа проводились на двигателе Шевроле в очень жестких условиях в течение 21 часа с перерывами через каждые 3 часа в первые 16 час. суток и выключением двигателя в последние восемь час. каждых суток. Число оборотов 1500 в 1 мин., т-ра воды на входе 29°, т-ра воды на выходе 35°, т-ра масла 49°. Для повышения жесткости испытаний вентиляция картера была заглушена и т-ра поддерживалась на низком уровне (метод может быть рекомендован для оценки антикоррозионных свойств масел в нефтяной и автомобильной пром-сти). Изучение влияния бензина на антикоррозионные свойства масел с присадками показало, что состав бензина оказывает большое влияние на результаты испытания. Присутствие бензина снижало жесткость испытаний, и продолжительность испытаний в этом случае приходилось удлиннять. Исследовалось также влияние противозадирных присадок на износную характеристику масел. Проводились многочасовые испытания на зимних сортах масел SAE-5W, SAE-10W, SAE-20W. Было установлено, что наиболее маловязкое масло SAE-5W при надлежащем подборе противозадирных присадок значительно превосходило по способности снижать износ масла SAW-10W и SAE-20W, не содержавшие противозадирной присадки. О результатах испытания судили по износу поршневых колец, толкателей клапанов и др. А. Ч.

72734. Склонность к взрыву масляного тумана. Бергойн, Ньюитт, Томас (Explosion characteristics of a lubricating oil mist. Burgoyne J. H., Newitt D. M., Thomas A.), Engineer, 1954, 198, № 5140, 165—168 (англ.)

Для изучения взрываемости масляного тумана, образующегося при работе в картерах судовых двигателей, была создана спец. установка, позволяющая исследовать влияние конц-ии масла, размеров масляных капель и присутствия  $CO_2$  на воспламеняемость и скорость горения масляного тумана. Испытуемое парафинистое масло (с пределами выкипания 153—398°) испарялось в токе нагретого до 430—440° азота. Струя азота с парами масла направлялась в камеру, где смешивалась с охлажденным до низкой т-ры кислородом. Подача  $O_2$  и  $N_2$  в камеру регулировалась так, чтобы получаемая смесь по составу соответствовала воздуху; за счет конденсации паров масла при охлаждении образовывался масляный туман. Воздушно-масляная смесь подавалась в трубку длиной 1—1,5 м, поджигание смеси производилось с нижнего конца трубки, скорость сгорания определялась фотографически. Показано, что нижний предел воспламеняемости мало зависит от размеров масляных капель (колебания диаметра капель составляли 0,4—20  $\mu$ , что соответствует условиям применения), он равняется 0,049 г/л. Повышение конц-ии  $CO_2$  сверх 28,3% приводит к невоспламеняемости воздушно-масляного тумана. Максим. скорость сгорания соответствует конц-ии масла в смеси равно 7,2 вес.%, она равняется 0,044 г/см<sup>2</sup> (фронта пламени) в 1 сек. при 22°. Уменьшение или увеличение конц-ии масла приводит к снижению скорости сгорания, а повышение т-ры до 100° увеличивает ее на 30%. В. С.

72735. Сернистый молибден в качестве смазочного материала. Колман (Molybdenum disulphide—a new

lubricant. Coleman John), S. Afric. Mining and Engng, 1956, 67, № 3285, 39, 41 (англ.)

Описаны механизм действия и практич. применение новой смазки  $MoS_2$ , который благодаря своей пластинчатой структуре, хим. инертности и высокой термич. стабильности способен противостоять очень высоким т-рам и высоким давлениям.  $MoS_2$  образует антикоррозионные пленки большой стойкости, является специализированной смазкой, качество которой зависит от степени дисперсности и дисперсионной среды. Для смазки движущихся частей шарнирной конвейерной цепи в сушильной печи, работающей при 500°, применяется  $MoS_2$ , диспергированный в полиалкиленгликоле.  $MoS_2$  применяется для смазки прецизионных инструментов и для подшипников, несущих нагрузку до 300 т. Наиболее распространенным и важным применением  $MoS_2$  является предохранение резьбы, подверженной коррозии и действию высокой т-ры, от заедания. М. Л.

72736. Твердая смазка для деталей, работающих в условиях сухого трения. Дьяченко П. Е., Китнер О. Е., Чатынян Л. А., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 12, 128—130

На дисковой машине при 500° и комнатной т-ре исследовалось трение образцов из хромистой бронзы по стали 30ХГСА при использовании  $MoS_2$  и графита в качестве твердой смазки. Скорость скольжения составляла 6 м/сек, а уд. нагрузка — 3,5 кг/см<sup>2</sup>, продолжительность испытания — 20 мин. Показано, что применение  $MoS_2$  и графита в качестве смазки позволяет значительно снизить коэфф. трения и износ трущихся деталей, при этом смазывающее действие  $MoS_2$  выше, чем у графита. Уменьшение трения обеспечивает снижение высоких местных т-р, возникающих при больших нагрузках и скоростях. Установлено полное отсутствие каких-либо задиров и повреждений на поверхностях трения. Б. Э.

72737. Структура дисперсии мыла в минеральном масле. Росси, Каурлери (Struttura di dispersioni di saponi in oli minerali. Rossi Corrado, Quarleri Luigi), Chimica e industria, 1955, 37, № 7, 534—537 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

72738. Общий обзор консистентных смазок, их подбор и применение. Дан (グリス潤滑機論・昭和 29 年 10 月 20 日特別講演會講演・植豊三郎), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1955, 34, № 333, 23—32 (япон.; рез. англ.)

72739. Реологическое исследование синерезиса консистентных смазок. Ямагучи, Оки, Кageяма (Rheological studies on the syneresis of lubricating greases. Yamaguchi Bunnosuke, Oki Takeshi, Kageyama Hachiro), NIGI Spokesman, 1955, 18, № 11, 8—13 (англ.)

72740. Зависимость между микроскопически исследованной структурой консистентных смазок и их поведением в эксплуатации. Хаттори, Маттьюс, Скарлетт (The structure of lubricating greases under the light microscope in relation to their performance. Hutton J. F., Matthews J. B., Scarlett N. A.), J. Inst. Petrol., 1955, 41, № 377, 163—169 (англ.)

72741. Стабильность консистентных смазок при хранении. Синицын В. В., Алесова Е. В., Климов К. И., Новости нефт. техники, Нефтепереработка, 1955, № 6, 50—56

В условиях реального хранения изучена стабильность 17 типов консистентных смазок, выпускаемых з-дами МНП, произ-ва 1948—1951 гг. Смазки хранились в средней и южной климатич. зонах в наземных хранилищах открытого и закрытого типов в заводской упаковке. При хранении через 6—12 месяцев производился осмотр внешнего вида смазок и анализ по показателям соответствующих стандартов, дополнительно определялись вязкостные характеристики смазок при 20°. Установлено,



что ряд смазок (солидолы, пушечная, АМС и др.) при хранении в течение 5 лет практически не изменяются. Отделение масла (синерезис) приводит к серьезному изменению качества некоторых низкотемпературных смазок (КВ, № 21, НК-30 и др.) в течение 1—1,5 лет. Близкая к ним смазка ЦИАТИМ-201 обладает лучшей колл. стабильностью. У На-смазок (консталин, НК-50) при хранении в негерметичной таре наблюдается поглощение атмосферной влаги, приводящее к порче поверхностного слоя смазки на глубину 4—6 см. Хим. стабильность смазок при хранении в таре имеет второстепенное значение. Для улучшения стабильности рекомендуется хранить смазки в герметичной таре малой емкости в закрытых хранилищах подземного или полуподземного типа. В. С.

**72742. Прочность на сдвиг и вязкость товарных солидолов.**—Новости нефт. техники, Нефтепереработка, 1955, № 6, 30—37

Определение предела прочности жировых и синтетич. солидолов (С) проводилось на пластометре К-2, вязкость ( $\eta$ ) определялась с помощью автоматич. капиллярного вискозиметра АКВ-2. В то время как жировые С близки между собой по прочности на сдвиг и по  $\eta$ , различные партии синтетич. С характеризуются значительными колебаниями качества. Показано, что по объемно-механич. характеристикам синтетич. С значительно уступает жировым. Миним. т-ра применения синтетич. С на  $\sim 15^\circ$  выше, чем для жировых С. Синтетич. С, изготовленные на невыделенных жирных к-тах, уступают по своим вязкостно-температурным свойствам синтетич. С, изготовленным на выделенных к-тах. При добавлении Са-мыл низкомолекулярных синтетич. к-т предел прочности синтетич. С возрастает. При правильном подборе рецептуры и технологии изготовления можно получить синтетич. С, не уступающие по качеству жировым смазкам. М. Л.

**72743. Обзор методов исследования и спецификаций на изоляционные масла.** Эванс (Trends in early insulating oil specifications, Evans E. A.), J. Inst. Petrol., 1955, 41, № 373, 203—206 (англ.)

**72744. Смазочные масла для матриц.** Бартон (Die lubricants—facts and fancies, Barton H. K.), Machinery (London), 1955, 86, № 2215, 925—930 (англ.)

**72745. Регенерация отработанных автолов на Шатурском торфопредприятии.** Минин П. Н., Торф. пром-сть, 1955, № 1, 17—19

Результаты регенерации отработанных автолов на кубовой установке. Б. Э.

**72746. Твердые частицы в масле.** Райлендер, Уайт (Solid particles in oil, Rylander H. G., Wight E. M.), Mach. Design, 1955, 27, № 3, 216, 218 (англ.)

**72747. Измерение вязкости масел при низких температурах.** Умштеттер (Kälteviscosimetrie, Umstätter H.), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 1, 20—23 (нем.)

**72748 Д. Изучение влияния условий каталитического крекинга на формирование индивидуального углеводородного состава бензинов.** Насиров А. Б. Автореф. дисс. канд. хим. н., Азерб. гос. ун-т, Баку, 1955

**72749 Д. Исследование многостадийных реакций самовоспламенения моторных топлив.** Леведаль (Untersuchung von mehrstufig ablaufenden Selbstzündungsreaktionen motorischer Kraftstoffe, Levedahl W. J. Diss. Techn. Hochschule, Aachen, 1954), Z. Ver. reines dtsh. Ingr., 1954, 96, № 30, 1020 (нем.)

**72750 П. Аппаратура и метод для крекинга углеводородов с применением нагретой насадки.** Финдлей (Means and method for converting hydrocarbons with

the use of heated pebbles. Findlay Robert A.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2719818, 4.10.55

Предложена аппаратура для крекинга углеводородов в движущемся слое насадки (Н). Н вводится в верхнюю часть первой камеры по большому числу трубопроводов. Н движется под действием силы тяжести. Газообразный теплоноситель вводится через полую трубу при т-ре, намного превышающей т-ру крекинга, под куполообразную перфорированную перегородку (ПП) и по отверстиям равномерно распределяется по сечению и нагревает в противотоке Н. Газ, передавший тепло Н, отводится через газопровод. Н выводится через ряд отверстий, расположенных по периферии ПП в зону, несколько суженную книзу и заключенную в кожух, а оттуда спускается через трубопроводы в верхнюю часть камеры крекинга, окруженную кожухом. Эта верхняя часть заключена между крышкой и куполообразной неперфорированной перегородкой. Через большое кол-во отверстий, расположенных по периферии перегородки, Н спускается в собственно камеру крекинга. Газообразное сырье (С) поступает по трубопроводу 35, полую кольцу и входным отверстиям; оно нагревается в противотоке с Н до т-ры крекинга и газообразный продукт крекинга выводится по газопроводу. Н удаляется через патрубок и поступает на элеватор механ. типа (напр. червячный или ковшовый) или газлифтного типа, которым подается в верхнюю часть первой камеры. Н. К.

**72751 П. Работа пневмотранспорта при конверсии углеводородов на движущемся катализаторе.** Делаплейн (Gas lift operation in a moving bed conversion of hydrocarbons, Delaplain John W.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2711386, 21.06.55

При процессе конверсии углеводородов горячий гранулированный контактный материал (ГК) движется самотеком по нисходящей трубе, включающей не менее одной контактной зоны, в которой ГК контактирует с газом. Выходящий ГК поднимается пневмотранспортом (ПТ) с одновременным обменом тепла с газом из одной контактной зоны, причем газ поступает при меньшем давлении, чем желаемое рабочее давление внизу ПТ. Патентуется улучшение процесса, состоящее в том, что в смесь катализатора и газа инжектируется с большой скоростью пар в кол-ве, достаточном для обеспечения рабочего давления результирующей парогазовой смеси в линии ПТ и нагрева газовой смеси до т-ры, по крайней мере равной т-ре ГК перед подачей газовой смеси в линию ПТ, благодаря чему предотвращается обмен тепла между ГК и газовой смесью, что влияет на существенное уменьшение плотности транспортирующего газа. Л. А.

**72752 П. Обессеривание бензина.** Джонсон, Шуман (Gasoline treatment, Johnson Clarence A., Schuman Seymour C.) [Hydrocarbon Research Inc.]. Пат. США 2707693, 3.05.55

Патентуется способ обессеривания углеводородных фракций с большим содержанием олефинов. Бензиновую фракцию, содержащую более 0,1—1 вес % S в циклич. соединениях и более 20—30% олефинов, сообщающих этой фракции высокое октановое число (ОЧ),  $\sim 80$  без ТЭС (по исследовательскому методу), контактируют в смеси с  $H_2$  с  $Al_2O_3$ , обладающей большой поверхностью, без добавления катализаторов или промоторов, напр., с активированным бокситом. Контактное проведение проводят при т-ре 482—552°, объемной скорости 0,5—5,0 и парц. давлении  $H_2$  7—28 атм. Происходит заметное поглощение  $H_2$ . Получают бензин с ОЧ не ниже 80, содержащий менее 0,3 вес. % S и большую часть олефинов. Тот же процесс применим для обессеривания бензина, содержащего помимо сернистых циклич. соединений смолообразующие в-ва. При содержании в продукте более 20% олефинов и ОЧ 80, с применением активированного боксита и давл.  $H_2$  7—28 атм. полу-

чается бензин, очищ. от нежелательных примесей с тем же содержанием олефинов и тем же ОЧ. Е. П.

**72753 П.** Способ экстракции сернистым ангидридом. Шелтон, Дейл (Sulfur dioxide extraction process. Shelton Russell O., Dale Glenn H.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2724682. 22.11.55

Предложен способ выделения ароматич. углеводородов (АУ) из углеводородного сырья, содержащего АУ и неароматич. углеводороды (НАУ), экстракцией жидкой  $\text{SO}_2$ . Процесс состоит из 3-х операций: 1) экстракции сырья жидкой  $\text{SO}_2$  в присутствии парафиновых углеводородов, выкипающих выше т-ры конца кипения сырья и выделении в этой операции 1-го продукта экстракции (ПЭ) и 1-го очищ. продукта (ОП); 2) экстракции 1-го ПЭ дополнительным кол-вом парафиновых углеводородов, выделении в этой операции 2-го ОП, содержащего АУ, и 2-го ПЭ, содержащего НАУ, выделении АУ из 2-го ОП, как основного продукта процесса; 3) экстракции 2-го ПЭ дополнительным кол-вом  $\text{SO}_2$ , выделении в этой операции 3-го ОП (легкая фракция) и 3-го ПЭ (тяжелая фракция), добавлении 3-го ПЭ к 1-му ПЭ перед 2-й экстракцией, добавлении 3-го ОП к 1-му ОП и выделении из них НАУ, как 2-го продукта процесса. По варианту патента 2-я экстракция также проводится жидкой  $\text{SO}_2$  и парафиновыми углеводородами, но при большем отношении их к  $\text{SO}_2$ , чем в 1-й экстракции; 3-я экстракция проводится меньшим кол-вом  $\text{SO}_2$  и парафиновых углеводородов, чем 2-я экстракция и при большем отношении последних к  $\text{SO}_2$ . Метод применим для обработки крекинг-керосина или сырья, содержащего *n*-гептан и толуол. В качестве парафиновых углеводородов могут применяться керосин прямойгонки, нефтяный газойль, фракции смазочных масел с низкой вязкостью. Приводятся схемы процесса. В. К.

**72754 П.** Способ каталитического превращения смеси окиси углерода и водорода. Венцель (Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff. Wenzel Wilhelm) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G. П.] Пат. ФРГ 923126, 3.02.55

Описан способ каталитич. превращения  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в жидкие и твердые кислородсодержащие органич. соединения (в частности, спирты) наряду с многочисленными углеводородами, проводимый при т-ре 170—250° и при повышенном давлении от ~12 ат или выше. Процесс ведется в несколько ступеней в присутствии железных катализаторов (К), активированных добавками  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или соединениями алюминия. Способ отличается тем, что при пропускании через одну ступень превращается лишь столько газа, что при этом образуется  $\leq 15\%$   $\text{CO}_2$ . Это достигается выбором ограниченного времени пребывания газов в реакционном пространстве, соответственной небольшой высоты слоя К и соответственной т-ры. Рекомендуется выбирать время пребывания газа в реакторе от 4 до 400 сек. (во всех ступенях) или поддерживать высоту слоя К от 0,5 до 5 м, при заданной объемной скорости газа от 70 до 500  $\text{м}^3$  газа на 1  $\text{м}^3$  объема К. По другому варианту патента на дальнейшую переработку идут газы, из которых полностью или в значительной степени удалена  $\text{CO}_2$ . Пример. Газовую смесь (1 ч.  $\text{CO}$  и 0,8 ч.  $\text{H}_2$ ), содержащую 3%  $\text{CO}_2$ , пропускают через две печи при давл. 25 атм. Печи заполнены железным К спекания, активированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Объемная скорость равна 150  $\text{м}^3$  газа на 1  $\text{м}^3$  объема К. Т-ра первой печи 180°, второй печи 200°. Выходящий из первой печи газ, после отделения жидких и твердых продуктов, содержит 12,5%  $\text{CO}_2$ . Уменьшение объема составляет 22%. Содержание спирта по фракциям: до 200° (фракция составляет 54% от всех продуктов) — 47% спирта; от 200 до 230° — 47%; от 230 до 350° — 50%; выше 350° — 30%. В газе, выходящем из второй печи, содержится уже 25%  $\text{CO}_2$  (12,5% вновь образовалось). Уменьшение объема составляет 15%. Со-

держания спирта в продукте по фракциям: до 200° (фракция составляет 55% от всех продуктов) — 30% спирта; от 200 до 230° — 32%; от 230 до 350° — 35%; выше 350° — 25%. Среднее содержание спирта во фракциях 1-ой ступени составляет 45%, во фракциях 2-ой ступени — 32%, что является значительно высшими показателями, чем получаемые при работе в одну ступень. И. Ш.

**72755 П.** Соли камфарной кислоты в качестве ингибиторов для растворимых в воде топлив. Хагер, Розенталя (Camphoric acid salts as inhibitors for water soluble fuels. Hager Karl F., Rosenthal Morris) [United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2715572, 16.08.55

Патентуется метод предотвращения коррозии такими низкомолекулярными водорастворимыми органич. жидкостями, как напр. спирт или ацетон (I), заключающийся во введении в них нейтр. К-, Na- или  $\text{NH}_4$ -солей камфарной к-ты (II) в кол-ве 0,1% от общего веса. Топливо может состоять из спирта или I и воды до ~50% или несколько больше. В варианте патента предлагается топливо из 75% спирта и 25% воды и 0,1% нейтр. Na- или K-солей II. В другом варианте топливо из 50% I и 50% воды и 0,1% нейтр.  $\text{NH}_4$ - или K-солей II. Стальная тара, заполненная топливом с таким ингибитором, не корродировала в течение года. И. Ш.

**72756 П.** Сушка масел путем экстракции. Барнс (Oil extraction and drying process. Barnes Roy W.) [The French Oil Mill Machinery Co.]. Пат. США 2695304, 23.11.54

Метод сушки материалов, содержащих воду, заключается в помещении материала в закрытую камеру и в введении в нее горячих паров сухого р-рителя, не смешивающегося с водой и образующего с ней азеотропную смесь. Часть паров конденсируется на материале, отдавая ему скрытое тепло парообразования. Материал и пары поддерживают при т-ре между точкой кипения чистого р-рителя и точкой кипения его азеотропной смеси с водой, при этом образуется парообразная смесь воды и р-рителя и вода экстрагируется из материала. Смесь паров удаляют из камеры, одновременно в нее добавляют свежие порции горячих паров р-рителя для продолжения удаления воды. Избыток сконденсировавшегося р-рителя удаляется из камеры, а выведенный в составе азеотропа р-ритель возвращается в процесс. И. Ш.

См. также: Состав нефти 71475. Анализ: опред. Na, V 71994; опред. аренов 72027; опред. нафенов 72028. Обезвоживание сырой нефти 73841. Ректификация 73823. Произ-во хим. продуктов из нефти 72657, 72758, 73075. Борьба с коррозией: в нефт. пром-сти 73719, 73724, 73725; в газовом произ-ве 73726; трубопроводы 73764; присадки 73766. Автоматизация 73894. Техника безопасности 73911. Сточные воды 72084, 72558

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

**72757.** Спирты из этилена и пропилена. Шервуд (Alkohole aus Äthylen und Propylen. Sherwood P. W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 9, 710—714 (нем.)

Обзорная статья по современному состоянию промышленного синтеза спиртов из этилена и пропилена. Библ. 7 назв. См. РЖХим, 1956, 20284.

**72758.** Производство альдегидов из нефти. Часть I, II. Шервуд (Making aldehydes from petroleum. Part I, II. Sherwood Peter W.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 1, 147—153; № 2, 129—135 (англ.)

Обзорная статья. Библ. 36 назв. Г. М.

**72759.** Современные способы производства мочевины. Ремон (Les procédés modernes de fabrication de

l'urée. Rémond J.), Rev. prod. chim., 1956, 59, № 1221, 1—6 (франц.)

Краткий обзор способов получения мочевины из  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  через  $\text{NH}_4$ -карбаминат, дегидратируемый в  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ : одноступенчатый способ, способ с рециркуляцией горячих газов, способ с рециркуляцией неконвертированных газов в виде воды. р-ра, способ фирмы Réchipey (Франция) и способ фирмы Inventa A. G. (Швейцария).

**72760. Нитрованные алифатические углеводороды и их производные.** Майор (Les hydrocarbures aliphatiques nitrés et leurs dérivés. Mayor Y.), Ind. pétrole, 1955, 23, № 12, 43 (франц.)

Краткое сообщение о разработанном фирмой Commercial Solvents Corp. (США) способе нитрования низших алифатич. углеводородов  $\text{HNO}_3$  в паровой фазе при  $\sim 400^\circ$ . Исходные в-ва —  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ , извлекались из крекинг-газов и газов нефтеочистки.  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  служат для получения  $\text{H}_2$ , который вместе с  $\text{N}_2$  воздуха образует  $\text{NH}_3$ , окисляемый в  $\text{HNO}_3$ ; часть этих углеводородов служит источником энергии для фракционирования воздуха. Нитрованию подвергают лишь  $\text{C}_3\text{H}_8$ , который дает  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ , 1- и 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ . Я. К.

**72761. Производство акрилонитрила на базе природного газа.** Торнтон (From natural gas to acrylonitrile. Thornton D. P., Jr), Petrol. Process., 1954, 9, № 10, 1589—1591 (англ.)

Популярная статья.

Г. М.

**72762. Синтез фенола и нефтехимия.** Ремон (La synthèse du phénol et la pétrochimie. Remond J.), Rev. prod. chim., 1954, 57, № 1204, 289—294 (франц.)

Краткий обзор методов синтеза фенола в США в 1925 по 1955 г. и прогноз на 1975 г. Отмечена возрастающая роль з-дов переработки нефти как поставщиков исходных материалов для синтеза фенола. Библ. 14 назв.

Н. П.

**72763. Разделение адсорбцией газовой смеси фуран-углекислота.** I. Халас, Береги (Furán-széndioxid gázelegye szétválasztása adszorpcióval. I. Halász István, Beregi László), Vegyipari kut. int. közl., 1954, 4, 22—26 (венг.; рез. русс., франц.)

Фуран (I) выделяют из смеси с  $\text{CO}_2$  пропуская через включенные последовательно башни с активированным углем. Из изотерм адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  и I при  $20^\circ$ , а  $\text{N}_2$  при  $-183^\circ$  получены значения уд. поверхности применяемого активированного угля 635, 715 и 951  $\text{м}^2/\text{г}$  соответственно (по поглощению метиленового синего 120  $\text{м}^2/\text{г}$ ). Из изотермы адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  при  $30^\circ$  при помощи ур-ния Кельвина определено распределение пор по градусам (максимум при  $\sim 11,3$  А). Изотермы адсорбции I и  $\text{C}_6\text{H}_6$  снимали при 0, 10, 20,  $25^\circ$ . За 1 мин. моно-слой насыщается на 90—95%. При изменении кол-ва поглощенного I от 19 до 29% дифференциальная теплота адсорбции падает с 13 до 11  $\text{ккал/моль}$  (теплота испарения I при т-ре кипения  $\sim 6,5$   $\text{ккал/моль}$ ). При  $150^\circ$  регенерируется 60—70% поглощенного I. Удалось достичь 93%-ный выход I. Аппарат работает при  $20^\circ$ , в начале работы ( $\sim 15$  мин.) т-ра 1-ой башни повышается до  $40^\circ$ . Активность адсорбента после 20 полужаводских опытов не изменилась, поэтому стоимостью I, выделяемого данным методом, не выше, чем при поглощении  $\text{CO}_2$  щелочью. Представляется целесообразным исследовать возможность применения силикагеля.

Г. У.

**72764. Железные катализаторы, применяемые в синтезе спиртов из водяного газа.** II. Катализаторы, содержащие в качестве главных промоторов окислы кремния, магния и калия. Утида, Огава, Итинокава (水性ガスよりアルコール合成用鉄觸媒に関する研究. 第2報.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  を主促進剤とする觸媒. 内田 繁, 小川 清, 市ノ川 秀男), 工業化学雑誌, Kōgō Kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 2, 100—103 (япон.)

Методом сплавления были получены 8 Fe-катализаторов, содержащих (в %):  $\text{SiO}_2$  25,  $\text{MgO}$  2, иногда  $\text{K}_2\text{O}$  1,  $\text{CaO}$  1,  $\text{WO}_3$  1 или  $\text{TiO}_2$  1 (2—3 последних компонента содержатся лишь в некоторых случаях). Активность этих катализаторов изучалась как в предыдущих работах, на р-ции  $\text{CO}$  с  $\text{H}_2$ . Определялось содержание спиртов, эфиров, альдегидов и кетонов в получаемом маслообразном продукте. Эти катализаторы, особенно с добавкой  $\text{CaO}$  и  $\text{WO}_3$ , более активны, чем описанные ранее. Не обнаружено параллелизма активности катализаторов в синтезе  $\text{NH}_3$  и в синтезе спиртов. Предполагается, что каталитич. активность зависит от поверхности, пористости и диам. частиц, катализатора. См. РЖХим, 1955, 27364. Chem. Abstr., 1955, 49, № 3, 1991. Е. Ц.

**72765 К. Органические растворители, их физические свойства и методы очистки.** Вейсбергер, Проскауэр (Organic solvents; physical properties and methods of purification. 2d rev. ed. Weissberger Arnold, Proskauer E. S., Interscience, 1955, 560 pp., 8.50 doll.) (англ.)

**72766 П. Стабилизация органических соединений** (Stabilisation de composés organiques.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1080339, 08.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1204 (франц.)]

В качестве ингибитора окисления органич. в-в, способных разлагаться с образованием перекисей, применяют небольшое кол-во замещ. аминодифениламина общей ф-лы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NRR}'$ , где R — H, алкил или арил, а R' — алкил или арил.

Я. К.

**72767 П. Стабилизация окисляющихся веществ.** Белл, Толструп, Лаппин (Stabilization of oxidizable materials and stabilizers therefor. Bell Alan, Tholstrup Clarence E., Lappin Gerald R.) [Eastman Kodak Co]. Пат. США 2728784, 27.12.55

Для стабилизации в-в жирного ряда, подверженных окислению, к ним добавляют относительно небольшое кол-во 3,4-диоксифенилпропенона ф-лы  $\text{RCOCH}=\text{CHR}'$  или  $\text{RCH}=\text{CHCOR}'$ , где R — 3,4-диоксифенил, R' — H, алкил, фенил, оксифенил.

И. Ш.

**72768 П. Способ проведения каталитической реакции между окисью углерода и водородом** (Procédé pour la réaction catalytique de l'oxyde de carbon et l'hydrogene) [Metallgesellschaft A.-G., Ruhrchemie A.-G., Lurgi Ges. für Wärmetech. m. B. H.]. Франц. пат. 1082875, 3.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 96 (франц.)]

Реакцию проводят главным образом при т-рах  $> 250^\circ$  в присутствии катализаторов, содержащих в качестве активных составных частей окиси в виде шпинелей, предпочтительно типа  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и не содержащих свободных металлов группы Fe. Продуктами р-ции являются углеводороды с несколькими атомами C в цепи, их кислородсодержащие производные или смеси этих соединений.

Я. К.

**72769 П. Способ полимеризации и алкилирования органических соединений** (Procédé de polymérisation et d'alcoylation de composés organiques) [Badische Anilin & Soda Fabrik Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1082250, 28.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1206 (франц.)]

Непрерывный способ полимеризации и алкилирования (в жидкой фазе в присутствии катализатора) циклич. или ненасыщ. соединений, или парафинов (в частности, углеводородов) олефинами, или же галондалкилами, отличается тем, что р-цию проводят в башне, в нижней части которой циркулирует в замкнутом цикле находящаяся в ней жидкость, в которую непрерывно вводят высокомолекулярные в-ва, выделенные из продуктов алкилирования, покидающих башню (из ее верхней части).

Я. К.



**72770 П. Получение фторуглеродов. Фаулер** (Process for the preparation of fluorocarbons. Fowler Robert D.) [United States Atomic Energy Commission]. Канид. пат. 516614, 13.09.55

Предлагается процесс получения полностью фторированных органич. соединений взаимодействием трехфтористого соединения, напр.  $MnF_3$  или  $CoF_3$ , с парами углеводорода при 150—400° до полного замещения водорода в упомянутом углеводороде фтором.

Г. М.

**72771 П. Усовершенствование способа получения фторгалогенидов алифатических насыщенных углеводородов. Эдуардс, Грин** (Procédé perfectionné pour obtenir des dérivés fluorohalogénés d'hydrocarbures aliphatiques saturés. Edwards Arnold J., Green Stamford W.) [The National Smelting Co. Ltd]. Франц. пат. 1078266, 17.11.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 982 (франц.)]

Алифатические углеводороды, их хлор-, бром- или фторпроизводные вводят в паровой фазе в р-цию с соответствующим галоидом или галоидоводородной к-той (или их смесью) и HF в присутствии достаточного кол-ва  $O_2$  для взаимодействия со всем водородом, содержащимся в HF и галоидоводородной к-те (введенной в реакционную смесь и образовавшейся в результате р-ции свободного галоида). Р-цию проводят в присутствии катализатора окисления галоидоводородных к-т и фторирования исходных углеводородов или их галоид-производных.

Я. К.

**72772 П. Способ получения спиртов** (Procédé pour préparation d'alcools) [Chemische Werke Hüls, G. m. b. H.]. Франц. пат. 1081784, 22.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1205 (франц.)]

Способ гидратации олефинов в газовой фазе при повышенных т-ре и давлении на катализаторе, содержащем жидкую  $H_3PO_4$  на пористом носителе, отличается тем, что реакционную смесь периодически направляют на катализатор с противоположных сторон. Можно также располагать над и под катализатором (или между его слоями) слои несодержащего  $H_3PO_4$  пористого носителя, которые будут впитывать выделяющуюся из катализатора  $H_3PO_4$  и тем самым препятствовать увлечению к-ты отходящей реакционной смесью.

Я. К.

**72773 П. Способ очистки спиртов. Уоллес, Менн** (Alcohol purification process. Wallace Edwin G., Menn Jacob J.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 511885, 12.04.55

Способ улучшения запаха низших алифатич. спиртов состоит в обработке спиртов ионообменными смолами. *изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH*, полученный каталитич. гидратацией пропилена и очищ. фракционной перегонкой, для улучшения запаха обрабатывают катионитом или аннионитом.

И. Ш.

**72774 П. Обработка окисями металлов спиртов, полученных оксосинтезом. Дерингер, Карлсон** (Metal oxide treatment of oxo alcohols. Doeringer Russell C., Carlson Carl S.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2713075, 12.07.55

Не растворимые в воде перичные  $C_4$ — $C_{12}$ -спирты с S-содержащими примесями (получены из  $H_2$ , CO и олефинов в присутствии катализаторов с последующим каталитич. восстановлением  $H_2$  продуктов р-ции, преимущественно альдегидов, до соответствующих спиртов и удалением всех компонентов более летучих, чем спирты) обрабатывают окисями металлов (окисями Hg, Pb, двуокисью Mn) при 25—180°, в результате чего нежелательные примеси, особенно содержащие S, обезвреживаются и теряют способность давать окрашенные продукты в последующих р-циях спиртов.

И. Ш.

**72775 П. Восстановление алкогелятом алюминия смесей, получаемых при оксосинтезе. Кербби** (Aluminum alcoholate reduction of oxo aldehyde mixtures. Ker-

by Kenneth K.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2713074, 12.07.55

Метод гидрирования восстанавливаемых компонентов неочищ. реакционной смеси, полученной при оксосинтезе и содержащей не растворимые в воде сложные эфиры, к-ты, альдегиды, спирты и олефины, состоит в добавлении к этой смеси Al, который, реагируя со спиртами при 100—150°, образует алкогеляты. Выделяющийся при этом водород гидрирует другие компоненты смеси. Получают смесь продуктов, имеющую значительно более низкие карбонильное и бромное числа, число омыления, но более высокое гидроксильное число. После гидролиза этой смеси отделяют органич. продукты от водн. шлама  $Al(OH)_3$ , образующейся при гидролизе.

И. Ш.

**72776 П. Способ экстракции глицерина из водных растворов. Осда, Дюбьен, Дюге, Нурриссон** (Procédé d'extraction de la glycérine des solutions aqueuses. Aussedat Robert, Dubien Marcel, Duguet Robert, Nourrisson Roger) [Soc. Centrale de Recherches et d'Applications Techniques]. Франц. пат. 1089171, 15.05.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 552 (франц.)]

Для экстракции глицерина применяют р-ритель, который полностью смешивается с водн. р-рами, хорошо растворяет глицерин, не смешивается с водн. р-рами в присутствии минер. солей, плохо растворяет органич. смеси. Такими р-рителями являются, напр., одноатомные спирты с 3 атомами C, в частности, *н-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH* и (или) *изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH*.

В. К.

**72777 П. Получение полиалкиленгликолей. Херн, Нейл** (Preparation of polyalkylene glycols. Hearne George W., Yale Harry L.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 510795, 8.03.55

Соединения ф-лы  $HO(CR_2)_nO(CR_2)_2CH_2O(CR_2)_nOH$  (где R — H или алкил,  $n = 2-3$ ) получают действием  $H_2$

на в-ва ф-лы  $HO(CR_2)_nO(CR_2)_2CHO(CR_2)_nO$  при 150—400° и 105—700 ат в присутствии в качестве катализатора неблагородного металла. Если катализатором служит пирофорный неблагородный металл VIII группы периодической системы элементов, то процесс ведут при нормальном давлении и указанной т-ре. Р-цией 2-[2-(2-оксизтокси)-этил]-1,3-диоксолана с  $H_2$  при 175—300° в присутствии Ni-катализатора гидрирования (напр., скелетного Ni) получают 1,3-бис-(2-оксизтокси)-пропан.

И. Ш.

**72778 П. Галоидоксипропиловые эфиры. Роч, Уиткофф** (Halohydroxypropyl ethers. Roach John R., Wittcoff Harold) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 515028, 26.07.55

Хлороксипропиловые эфиры многоатомных спиртов получают смешением диаллилового эфира или аллилового эфира многоатомного спирта в разб. водн. среде с гипохлоритом щел.-зем. металла, подкислением смеси  $CO_2$  для осаждения карбоната щел.-зем. металла и выделением свободной  $HClO$ , выдерживанием реакционной смеси при т-ре от 0 до ~20° (до поглощения  $HClO$ ), удалением осажденного карбоната и выделением хлороксипропилового эфира. Из диаллилового эфира получают ди-(хлороксипропиловый) эфир, из диаллилового эфира глицерина — ди-(хлороксипропиловый) эфир глицерина.

И. Ш.

**72779 П. Способ очистки формальдегида. Стауценбергер, Мак-Лейн** (Process for purification of formaldehyde. Stautzenberger Adin L., MacLean Alexander F.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 511470, 29.03.55

При р-ции разб. водн. р-ра неочищ.  $HCHO$  (I) с  $CH_3OH$  (II) (2—10 молей II на 1 моль I) в присутствии в качестве катализатора 15 мол.%  $HCl$  (считая на кол-во I) при 70—100° образуется метилацetal (III).

Отгоняют смесь II, III, воды и метилформата, небольшое кол-во которого образуется при указанной р-ции. Дистиллят омыляют, от реакционной смеси отгоняют водн. р-р III, который гидролизуют в паровой фазе при 150—200° (2—10 молей  $H_2O$  на 1 моль III) в присутствии катализатора — фосфорной к-ты на носителе. Отгоняют II и непрореагировавший III, затем перегоняют очищ. водн. I, конца-ния которого выше исходной. Приведена технологич. схема. И. Ш.

**72780 П. Производство незамещенного и С-замещенного глутарового альдегида.** Смит, Баллард (Production of glutaraldehyde and C-substituted glutaraldehyde, Smith Curtis W., Ballard Seaver A.) [Shell Development Co.] Канад. пат. 510551, 1.03.55

Глутаровый альдегид или С-замещ. глутаровый альдегид получают нагреванием (в жидкой фазе) при 20—200° (50—200°) 1 моля замещ. 3,4-дигидро-1,2-пирана (I) с 1—1000 (1—100) молями воды. I имеет Н у каждого атома С, связанного с О-атомом кольца, и несет во 2-м положении в качестве заместителя органич. группу (углеводородный радикал или ацил), связанную с кольцом через 2-валентный атом неметаллич. элемента VI-й группы периодической системы; таким заместителем может являться низшая алкоксигруппа. Р-цию ведут до значительного увеличения содержания карбонильных групп в смеси, из которой затем выделяют альдегид. Непрерывный некаталитич. метод произ-ва глутарового альдегида состоит в пропускании жидкого тока смеси эфира ф-лы  $ROR'$ , где R — незамещ. 2-(3,4-дигидро-1,2-пиранил), R' — низший алкил, и воды (соотношение реагентов 1:2—10) через удлиненную реакционную зону при 100—200°. И. Ш.

**72781 П. Способ получения β-алкоксинальдегидов.** Шульц (Verfahren zur Herstellung von β-Alkoxyaldehyden, Schulz Hermann) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 764107, 28.07.55

β-Алкоксинальдегиды получают р-цией спиртов с ненасыщ. альдегидами (напр., кротоновый или коричный альдегиды, акролен, α-метилакролен) в присутствии разб. водн. р-ров кислот в-в (напр., HCl,  $H_2SO_4$ ,  $NaHSO_4$ ,  $ZnCl_2$ ). 100 г 94%-ного акролена смешивают при 20° с р-ром 200 г 5%-ной HCl в 200 г спирта, через 24 часа нейтрализуют смесь 34 мл 25%-ного р-ра NaOH и 3 г безводн. Na-ацетата, избыток спирта отгоняют при 35—36°/100 мм, остаток экстрагируют эфиром или этилацетатом. Перегонкой экстракта выделяют этоксипропионовый альдегид и его ацеталь, общий выход 85—90%. Аналогично из 70 г кротонового альдегида, 120 г спирта и 200 г 5%-ной HCl получают β-этоксимасляный альдегид, выход 72%, т. кип. 80—90°/40 мм; из 170 г тиглинового альдегида, 425 г пропилового спирта и 15 г 37%-ной HCl — β-пропилвалериановый альдегид, выход 64%, т. кип. 90—100°/15 мм. В. У.

**72782 П. Полиеновые диальдегиды (Polyene dialdehydes)** [Hoffman la Roche & Co. A.-G.]. Австрал. пат. 200262, 22.12.55

Ненасыщ. 2,7-диметилгександиаль с тремя сопряженными ненасыщ. связями между альдегидными группами превращают в диацеталь, который конденсируют в присутствии кислого агента с двумя молями винилового эфира и продукт р-ции обрабатывают к-той для гидролиза и отщепления спирта; при этом образуется соответствующий ненасыщ. 4,9-диметилдодекадиаль. Я. К.

**72783 П. Способ галоидирования органических соединений.** Схаутен (Process for the halogenation of organic compounds, Schouten Abraham E.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 512995, 17.05.55

Жидкие органич. в-ва галоидируют введением газообразного галоида в разбрызгиваемое в-во; образующуюся галоидсодержащую жидкость поддерживают в состоянии разбрызгивания до окончания процесса галоидиро-

вания. Хлораль получают введением  $C_2H_5OH$ , содержащего катализатор ( $FeCl_3$ ), в реакционную камеру, где  $C_2H_5OH$  поддерживают в состоянии мелких капель и куда при 10—35° непрерывно вводят  $Cl_2$  до тех пор, пока не образуется Cl-содержащая жидкость с уд. в. ~1, которую нагревают до 90—100°, и в то время как нагретая жидкость находится в состоянии разбрызгивания, вводят дополнительное кол-во  $Cl_2$  до тех пор, пока уд. вес продукта не станет 1,4—1,5. В-во подвергают гидролизу в присутствии к-ты, из реакционной смеси перегонкой выделяют хлораль. И. Ш.

**72784 П. Способ получения ацеталей.** Роттинг (Verfahren zur Herstellung von Acetalen, Rottig Walter) [Ruhchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 931946, 22.08.55

Ацетали получают конденсацией альдегидов со спиртами (с применением небольших кол-в к-ты), азеотропной отгонкой реакционной воды, последующим отделением азеотропообразующего вспомогательного в-ва и возвращением неводн. продуктов с тем отличием, что конденсацию проводят в присутствии 0,1—2 об.% HCl (к-ты) и с применением гексана или гептана в качестве азеотропообразующего в-ва, дающего с одним или несколькими компонентами смеси и водой азеотропную смесь (АС). К отгонной АС прибавляют гексан (I) или гептан, причем О-содержащие органич. в-ва растворяются и возвращаются вместе с углеводородом в реакционную смесь, а воду отделяют в виде нижнего слоя. 2,8 кг  $C_2H_5CHO$ , 6,6 кг  $C_3H_7OH$ , 36 мл конц. HCl и 2,5 л гексановой фракции (т. кип. 60—68°) нагревают при слабом кипении с отгоном АС, состоящий из I,  $C_2H_5CHO$ ,  $C_3H_7OH$ , небольшого кол-ва ацетала и воды. Охлажд. отгон конденсируется в расположенном сбоку приемнике, предварительно наполненном I, в котором отстаивается сконденсированная вода, а сконденсировавшийся I вместе с растворенными в нем в-вами возвращается обратно. Получаемый продукт состоит из практически чистого  $C_2H_5CH(OC_3H_7)_2$  с небольшой примесью  $C_3H_7OH$  или  $C_2H_5CHO$ . Получаемый ацеталь можно применять как р-ритель. В. У.

**72785 П. Метод очистки β-кетоацеталей.** Флетчер (Method of purifying β-ketoacetals, Fletcher George L.) [Eastman Kodak Co.]. Канад. пат. 510702, 8.03.55

β-Кетоацетали, загрязненные трудно отделимыми от них соответствующими β-кетовиниловыми эфирами (I), очищают обработкой смеси основным катализатором (амином), при которой происходит селективная полимеризация I. Из реакционной смеси фракционной перегонкой выделяют β-кетоацеталь. Диалкилацеталь β-кетомасляного альдегида, содержащий значительное кол-во соответствующего I, очищают указанным методом с помощью диэтанолamina в качестве катализатора. И. Ш.

**72786 П. Способ производства различных кетонов из вторичных спиртов** (Procédé pour la fabrication de divers cétones à partir d'alcools secondaires) [Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants]. Франц. пат. 1080435, 9.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 983 (франц.)]

Кетоны, в частности ацетон, метилэтилкетон и циклогексанон, получают дегидрированием соответствующих вторичных спиртов в присутствии катализатора. Р-цию проводят при т-ре выше т-ры кипения кетона при применяемом давлении, образующиеся  $H_2$  и кетон удаляют из зоны р-ции по мере их образования. Я. К.

**72787 П. Эмульсия димера кетена.** Дауни (Ketene dimer emulsion, Downey William F.) [Hercules Powder Co.]. Канад. пат. 511211, 22.03.55

Для приготовления водн. эмульсий димеров высших алкилкетенов с 6—20 атомами С в качестве непрерывной фазы используют водн. р-р неонного эмульгирующего агента, а в качестве дисперсной фазы — димер соответствующего кетена, напр. гексадецилкетена. И. Ш.

72788

tic c  
пат.  
Алиф  
ненасы  
родом  
зующи

72789

(Prep  
J. P.  
51180Мале  
насыщ.  
мов С  
(400—состоя  
или Ni  
окиси Iчтобы  
0,62—0на В,  
лизатор

агилдр

72790

слож  
tion  
[Les

51357

Низко

из соот

непрер

тор (Р

ции, в

содерж

фикаци

регулir

отгоня

но проз

возвра

денсат

точном

зовани

технол

72791

раст

parat

[Chin

Для

частно

ров, сн

способ

с высок

этериф

т-рой н

ры.

72792

тодо

dicar

ег Р

at. K

Мон

нием

де К

R' —

n = 0—

в при

или N

~140°

21 Хим

72788 П. Аليفатические карбоновые кислоты (Aliphatic carboxylic acids) [Emery Industries Inc.] Австрал. пат. 165032, 22.09.55.

Аليفатические карбоновые к-ты получают, окисляя ненасыщенные соединения, содержащие двойные связи, кислородом, содержащим  $A_2$  при  $t$ -ре  $\leq 45^\circ$ , и окисляя образующиеся озониды газообразным  $O_2$  при  $70-120^\circ$ . Б. М.

72789 П. Получение малеинового ангидрида. Хартиг (Preparation of maleic anhydride. Hartig Martval J. P.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.] Канад. пат. 511804, 12.04.55.

Малеиновый ангидрид получают пропусканием паров насыщ. алифатич. углеводородов, имеющих 4—10 атомов С (напр., бутана), в присутствии  $O_2$  при  $300-600^\circ$  ( $400-500^\circ$ ) над осажденным окисным катализатором, состоящим из окисей Мо и благородных металлов (Со или Ni), с добавлением в качестве кислого активатора окиси В, Р или V, причем окислы берут в таком кол-ве, чтобы отношение благородного металла к Мо было 0,62—0,90 : 1, а кол-во активатора (напр.,  $B_2O_3$ ), считая на В, составляло бы 0,1—5% от веса указанного катализатора. Из отходящих газов выделяют малеиновый ангидрид. И. Ш.

72790 П. Способ производства низших алифатических сложных эфиров. Менкон (Process for the production of lower aliphatic esters. Maincon Maurice) [Les Usines de Melle (Société Anonyme)]. Канад. пат. 513573, 7.06.55.

Низшие алифатич. эфиры с 2—5 атомами С получают из соответствующих низших алифатич. к-т и спиртов, непрерывно вводя их в молярном соотношении в реактор (Р), в котором находится катализатор этерификации, вода в кол-ве  $\geq 50\%$  от веса находящейся в Р смеси в-в, к-та и спирт (последнего меньше, чем к-ты; его содержание 5—20 вес.%). Р нагревают до т-ры этерификации; непрерывно отгоняют эфир, спирт, воду и к-ту, регулируя нагревание так, чтобы эфир и вода полностью отгонялись по мере их появления. Дистиллат непрерывно промывают жидкостью, чтобы отделить к-ту, которую возвращают в Р (промывной жидкостью служит конденсат дистиллата, который применяют в кол-ве, достаточном для удаления к-ты, но недостаточном для образования азеотропной смеси воды и эфира). Приведена технологич. схема. И. Ш.

72791 П. Способ получения сложных эфиров трудно-растворимых карбоновых кислот (Procédé pour la préparation d'esters d'acides carboxyliques difficilement solubles) [Perfogit Soc.] Франц. пат. 1089286, 16.03.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 551 (франц.)].

Для получения эфиров указанных карбоновых к-т, в частности метилового, этилового или пропилового эфиров, сначала этерифицируют карбоновые к-ты известным способом одноатомными или многоатомными спиртами с высокой т-рой кипения, или их смесью и затем перетерифицируют реакционную смесь спиртами с низкой т-рой кипения, применяя кислые или щел. катализаторы. В. К.

72792 П. Получение эфиров дикарбоновых кислот методом гидрирования. Хейгмейер (Preparation of dicarboxylic acid esters by hydrogenation. H a g e m e y e r Hugh J., Jr.) [Canadian Kodak Co. Ltd.] Канад. пат. 517101, 4.01.55.

Моноэфиры дикарбоновых к-т получают гидрированием эфиролактонов ф-лы  $ROOC(CH_2)_n C(R')CH_2COO$ , где  $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, C_6H_5CH_2, C_6H_5CH_2CH_2, R' = H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5, C_6H_5CH_2, C_6H_5CH_2CH_2, n = 0-3$ . Р-цию проводят при  $120-160^\circ$  и  $100-150$  ат в присутствии катализатора гидрирования (Pt, Pd или Ni). Гидрированием  $CH_3OOC(CH_3)CH_2COO$  при  $\sim 140^\circ$  и  $\sim 60$  ат в присутствии скелетного Ni полу-

чают моноэфир  $\alpha$ -метилянтарной к-ты, в этих же условиях из  $C_2H_5OOC(CH_2)_2C(CH_3)CH_2COO$  получают моноэфир  $\beta$ -метиладипиновой к-ты; гидрированием

$C_2H_5OOCCH_2C(CH_3)CH_2COO$  при  $\sim 150^\circ$  и  $\sim 100$  ат над скелетным Ni получают моноэфир  $\beta$ -метилглутаровой к-ты. И. Ш.

72793 П. Способ получения сульфамината гуанидина и меламмина (Procédé de préparation de sulfamate de guanidine et de mélamine) [The Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd.] Франц. пат. 1081516, 21.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1205 (франц.)].

Смесь мочевины,  $NH_3$  и  $SO_2$  пропускают при  $t$ -ре  $> 220^\circ$  через реакционную зону, в которой давление  $NH_3$  выше атмосферного, в течение времени достаточного для образования сульфамината гуанидина. Сульфаминат гуанидина и (или) меламмин выделяют из продукта реакции. Я. К.

72794 П. Способ получения вторичных и третичных аминов. Реппе, Хейнцелер, Кутепов (Verfahren zur Herstellung von sekundären und tertiären Aminen. Reppe Walter, Heintzeler Manfred, Kutevow Nikolaus v.) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 931948, 22.08.55.

Водорастворимые моно- или ди-N-замещ.  $NH_4$ -соли  $H_2SO_4, H_3PO_4$  или карбоновых к-т с числом атомов  $C > 1$  обрабатывают при повышенных т-ре и давлении олефинами, СО и водой в присутствии карбониллов металлов, их карбонилгидридов и их солей (предпочтительно Fe-карбонил). Преимущество этого способа в том, что выделяющаяся  $CO_2$  не образует с  $NH_4$ -солями легколетучих аминокарбонатов, которые могут вызвать закупорку аппаратуры. Смесь 240 г  $n$ - $C_3H_7NH_2$  и 800 г измельченного льда нейтрализуют  $C_2H_5COOH$  (для образования пропиламмонийпропионата,  $C_2H_5COONH_3C_3H_7$ ), загружают вместе с 150 г Fe-карбонила в автоклав с мешалкой (емк. 5 л), вытесняют воздух азотом, впускают смесь из 1 ч.  $C_2H_4$  и 3 ч. СО до давл. 150 ат, нагревают при перемешивании до  $130^\circ$ , в результате чего давление повышается до 200 ат, и поддерживают давление на этом уровне введением указанной газовой смеси до прекращения поглощения. После охлаждения и спуска давления отделяют Fe-карбонил, реакционную смесь ( $pH = 6$ ), содержащую введенную  $C_2H_5COOH$ , 0,56 моля  $HCOOH$  и связанные в виде солей амины, обрабатывают водн. NaOH, свободные амины перегоняют с паром, дистиллат сушат KOH и фракционируют. Получают 80 г  $NH(C_3H_7)_2$ , т. кип.  $107-110^\circ$ , и 290 г  $N(C_3H_7)_3$ , т. кип.  $154-157^\circ$ . Аналогично получены  $C_3H_7N(C_2H_5)_2$ , т. кип.  $112-114^\circ$ ,  $(C_4H_9)_2NH$ , т. кип.  $157-160^\circ$ , N-пропилпирролидин, т. кип.  $129-131^\circ$ , и N-бутилпирролидин, т. кип.  $153-157^\circ$ . Я. К.

72795 П. Способ получения этилениангидрина. Йохум, Рифшталь, Пильц (Verfahren zur Herstellung von Äthylencyanhydrin. Jochum Nicolaus, Riefstahl Kurt, Pilz Hans), [Röhm & Haas G. m. b. H.] Пат. ФРГ 939148, 16.02.56.

Этилениангидрин (сырье для получения акрилонитрила) получают присоединением HCN к окиси этилена в присутствии галогенидов или роданидов щел.-зем. металлов  $[MgCl_2]$  и (или)  $Ca(SCN)_2$ . В 500 кг этилениангидрина, содержащего 10—30 кг 50%-ного NaOH (катализатор), при  $45-55^\circ$  вводят 590 кг HCN и 900 кг окиси этилена в течение 25 час.; если повысить скорость прибавления компонентов, то часть в-в не успеет прореагировать. После введения реагентов смесь выдерживают еще 10 час. при  $50^\circ$ . В случае прибавления к щел. катализатору 7,5—10 кг  $CaCl_2$  пропускание HCN и окиси этилена при  $50-70^\circ$  заканчивают через 10—12 час., затем смесь выдерживают 2—3 часа. В. К.



**72796 П.** Способ получения нитрилов  $\alpha$ -кетокрбонных кислот. Шрейбер (Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Ketocarbonsäurenitrilen. Schreiber Herbert). [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 9569, 4.04.55

Нитрилы  $\alpha$ -кетокрбонных к-т получают р-цией галоидангидридов алифатич., алициклич. или ароматич. крбонных к-т с  $\text{CuCN}$  в присутствии соединений фосфора. Р-цию можно проводить в инертном р-рителе, кипящем выше или ниже получаемого нитрила, напр., в петр. эфире,  $\text{C}_6\text{H}_6$  или ксилоле (I); в качестве галоидангидридов применяют бромангидриды, а в качестве фосфорсодержащих соединений —  $\text{P}_2\text{O}_5$  или  $\text{PBu}_3$  в кол-ве  $0,05\text{—}0,2$  г на 1 моль применяемого бромангидрида. К суспензии  $\sim 0,2$  г  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 440 г сухой  $\text{CuCN}$  в 600 мл I в течение 2,5 часа при  $110\text{—}120^\circ$  (т-ра бани) прибавляют 492 г  $\text{CH}_3\text{COBr}$  (т. кип.  $76^\circ$ ) и размешивают еще 2,5 часа при этой т-ре, затем до  $120^\circ$  отгоняют 340 г фракции, повторной перегонкой которой с добавлением 5 г  $\text{CuCN}$  получают ацетилнитрил, выход  $90\text{—}95\%$ ; при дальнейшей отгонке при  $120\text{—}130^\circ$  отгоняют 425 г I. Аналогично из 66 г изовалерилбромида, 64 г  $\text{CuCN}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  получают изовалерилнитрил, выход  $76,7\%$ , т. кип.  $60\text{—}62^\circ/22\text{—}25$  мм; из 390 г бромистого пропионила, 384 г  $\text{CuCN}$  и 0,5 мл  $\text{PBu}_3$  (т-ра бани  $100\text{—}110^\circ$ ) — 218 г пропионилнитрила, т. кип.  $108\text{—}110^\circ/760$  мм; из 717 г  $n$ -бутирилбромида, 640 г  $\text{CuCN}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  (при  $110^\circ$ ) — 120 г  $n$ -бутирилнитрила, т. кип.  $116\text{—}118^\circ/760$  мм; из 175 г  $n$ -валерилбромида, 135 г  $\text{CuCN}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в 180 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  (6 час., т-ра бани  $110\text{—}115^\circ$ ) — 50 г  $n$ -валерилнитрила, т. кип.  $51\text{—}53^\circ/8\text{—}10$  мм; из 185 бромистого бензоила, 135 г  $\text{CuCN}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  — бензонитрил, выход  $92\%$ , т. кип.  $93\text{—}94^\circ/12\text{—}15$  мм, т. пл.  $34^\circ$ ; из 30 г бромангидрида диметилакриловой к-ты, 24,8 г  $\text{CuCN}$  в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$  в 60 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  — 11 г диметилакрилонитрила (?Ред.), т. кип.  $79\text{—}80^\circ/15\text{—}18$  мм. В. У.

**72797 П.** Эфиры жирных кислот, обладающие амфотерными свойствами. Орлуп (Fatty acid esters having amphoteric properties. Orelup John W.). Канад. пат. 511971, 19.04.55

Патентуются моноэфиры, полученные р-цией (при т-ре дегидратации с одновременной отгонкой реакционной воды) между жирными к-тами, содержащими  $\geq 6$  атомов С, и алифатич. аминоспиртами с незамещ. первичной аминогруппой при вторичном или третичном атоме С. В частности, патентуются моноэфиры жирной к-ты кокосового масла и 2-амино-2-метилпропандиола-1,3. Я. К.

**72798 П.** Получение N-замещенных и N,N-дизамещенных алифатических насыщенных  $\beta$ -аминомонокарбонных кислот. Грешам, Шейвер (Preparation of N-substituted and N,N-disubstituted beta-amino-saturated aliphatic monocarboxylic acids. Gresham Thomas L., Shaver Forrest W.). [B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 517153, 4.10.55

Способ состоит в совместном введении в полностью органич. жидкую среду реагентов, содержащих жидкий насыщ. алифатич.  $\beta$ -лактон и оксизамещ. алифатич. насыщ. моноамин, имеющий  $\geq 1$  атома Н, связанного с атомом N. По окончании р-ции выделяют из жидкой реакционной массы алифатич. насыщ.  $\beta$ -аминомонокарбонную к-ту, в которой  $\geq 1$  атома Н замещено на оксикальильный остаток. В частности указано: а) проведение р-ции между  $\beta$ -пропиолактоном и первичным оксикальильным (этанолламином) в жидкой фазе при  $0\text{—}50^\circ$  и выделение получаемой N-оксикальилзамещ.  $\beta$ -аминопропионовой к-ты [N-( $\beta$ -оксикальил)- $\beta$ -аминопропионовой к-ты]; и б) проведение р-ции между  $\beta$ -пропиолактоном и вторичным ди-(оксикальил)-моноамином при  $0\text{—}50^\circ$  и выделение получаемой N,N-ди-(оксикальил)-замещ.  $\beta$ -аминопропионовой к-ты. В. У.

**72799 П.** Получение  $\epsilon$ -капролактамы. Кобаяси, Хаттори (ε-カプロラクタムの製造法. 小林 英二, 服部 三郎三川変成工業株式会社, Мицубиси касэй когё кабусики кайсэй). Япон. пат. 5330, 30.07.55

$\epsilon$ -Капролактамы (I) получают восстановлением эфиров  $\delta$ -цианвалериановой к-ты (II, к-та) в эфиры  $\epsilon$ -аминокапроновой к-ты (III, к-та) и последующим замыканием в I. Восстановление проводят в присутствии Со- или Ni-катализаторов, органич. р-рителей и жидкого  $\text{NH}_3$  под давлением  $\text{H}_2$   $20\text{—}200$  ат и  $80\text{—}160^\circ$ . Для восстановления применяют  $10\text{—}20\%$ -ные р-ры эфиров II в различных р-рителях (тетрагидрофуран, циклогексан,  $n$ -бутиловый эфир, диоксан, метанол); добавки жидкого  $\text{NH}_3$  составляют  $5\text{—}15\%$  от объема р-рителя и способствуют спокойному протеканию р-ции и увеличению выходов. Р-ция восстановления происходит в течение нескольких минут и образующиеся эфиры III, не выделяя, подвергают дальнейшему нагреванию в органич. р-рителе при  $200\text{—}250^\circ$  в течение нескольких часов при повышенном давлении в атмосфере инертного газа. 14,1 ч. метилового эфира II, 56,4 ч. этил- $n$ -бутилового эфира (IV), 5 ч. жидкого  $\text{NH}_3$  и 0,5 ч. скелетного Со в спирте (содержание Со 40 вес.%) встряхивают в автоклаве под давлением  $\text{H}_2$  100 ат и т-ре  $120^\circ$  в течение 40 мин., охлаждают, удаляют  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и катализатор. Прибавляют 70,6 ч. IV, нагревают 3 часа при  $230^\circ$  при повышенном давлении в атмосфере  $\text{H}_2$  или  $\text{N}_2$ ; после перегонки получают 10,2 ч. I, выход  $90\%$ , т. кип.  $117\text{—}120^\circ/5$  мм. В тех же условиях без жидкого  $\text{NH}_3$  выход I  $85\%$ . 15,5 ч. этилового эфира II, 72 ч. тетрагидрофурана, 7 ч. жидкого  $\text{NH}_3$  и 0,5 ч. скелетного Со в спирте встряхивают 1 час при  $120^\circ$  и давлении  $\text{H}_2$  50 ат, охлаждают, удаляют  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и катализатор; добавляют 41 ч. тетрагидрофурана и нагревают 3 часа при  $220^\circ$  при повышенном давлении; получают 10,1 ч. I, выход  $89\%$ . 14,1 ч. метилового эфира II, 56 ч. диоксана, 5 ч. жидкого  $\text{NH}_3$  и 1 ч. Со-катализатора, осажденного на силикагеле (содержание Со 50%), нагревают 40 мин. при  $125^\circ$  и давлении  $\text{H}_2$  150 ат, удаляют  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и катализатор; добавляют 70,6 ч. диоксана, нагревают при  $230^\circ$  3 часа. Получают 10 ч. I, выход  $88,5\%$ . В отсутствие жидкого  $\text{NH}_3$  выход I  $85\%$ . 14,1 ч. II, 127 ч. тетрагидрофурана, 20 ч. жидкого  $\text{NH}_3$  и 1 ч. осажденного на силикагеле катализатора (43% Со и 20% окиси Th) встряхивают 40 мин. при  $130^\circ$  и давлении  $\text{H}_2$  120 ат, удаляют  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и катализатор; нагревают 3 часа в токе  $\text{H}_2$  при  $220^\circ$ , получают 10,1 ч. I, выход  $89\%$ . 20 ч. метилового эфира II, 80 ч. IV, 8 ч. жидкого  $\text{NH}_3$  и 1 ч. скелетного Ni встряхивают 40 мин. при  $120^\circ$  и давлении  $\text{H}_2$  100 ат, после удаления  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и катализатора добавляют 100 ч. IV и нагревают при  $230^\circ$  3 часа, получают 13,6 ч. I, выход  $85\%$ . 14,1 ч. метилового эфира II, 56,4 ч. циклогексана, 10 ч. жидкого  $\text{NH}_3$  и 1,4 ч. Ni-катализатора на силикагеле (содержание Ni 20 вес.%) встряхивают 40 мин. при  $120^\circ$  и давлении  $\text{H}_2$  100 ат; удаляют  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и катализатор, добавляют 70,6 ч. циклогексана, нагревают при  $230^\circ$  3 часа, получают 12,8 ч. I, выход  $80\%$ . 100 ч. метилового эфира II, 900 ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 5 ч. скелетного Со встряхивают при  $130^\circ$  и давлении  $\text{H}_2$  75—100 ат, удаляют  $\text{H}_2$  и катализатор, нагревают 2 часа при  $220^\circ$ , выделяют 20,5 ч. смеси метилового эфира III и I с т. кип.  $73\text{—}107^\circ/3$  мм и 56 ч. I с т. кип.  $117\text{—}120^\circ/5$  мм. При проведении р-ции циклизации в среде р-рителя получают 72 ч. I, выход  $90\%$ , т. пл.  $68\text{—}70^\circ$ . Выделен ранее неизвестный метиловый эфир III т. кип.  $80\text{—}85^\circ/5$  мм,  $d_{20} 0,9728$ ,  $n_D^{20} 1,4419$ . В. К.

**72800 П.** Способ получения оксиметильных замещенных силанов. Спейер (Hydroxy-methyl substituted silanes and method for their preparation. Speier John L., Jr) [Dow Corning Corp.]. Канад. пат. 510694, 8.03.55

Веще-  
доксим-  
водоро-  
 $\text{CH}_3\text{CO}$ -  
алифат

72801 П.  
Спе-  
Jr) [

Хлор-  
вращак-  
нов ф-  
радикал-  
солью и  
соли. П-

где  $n =$

72802 П.

соеди-  
ческо-

rande-

hällan-

Elli-

14978

Крем-

N, связ-

рая в

р-цией

ф-лы Н

ний ра-

лилакс-

с атом-

остаток-

шими С

соедине-

72803 П.

ных э-

(Verf-

Kiesel-

Wal-

Указа-

циклоал-

или алк-

гут сод-

ствитви

п для св-

разб. 4

2 моля

$\text{C}_6\text{H}_6$ , п-

регонко-

диокси-

238°/760

1 моля

р-рител-

кипения

кисл., С

лан, 95,

(1-мети-

бутанди-

силан, ~

бис-(2,2-

(из эф-

ры крем-

в водн.

превра-

тоне пр-

тонким

твердук-

ствием.

72804 П.

кисло-

Вещества ф-лы  $R_nSi(CH_2OH)_{4-n}$  получают р-цией ацил-оксиметилсиланов ф-лы  $R_nSi(CH_2OR')_{4-n}$  где R — углеводородный радикал (напр.,  $CH_3$ ), R' — ацил (напр.,  $CH_3CO$ ),  $n = 1-3$ , с гидроксигирующим агентом (напр., алифатич. спиртом). Получен  $(CH_3)_2Si(CH_2OH)_2$ .

И. Ш.

#### 72801 П. Производство эфиров, содержащих кремний.

Спейер (Manufacture of esters. Speier John L., Jr) [Dow Corning Corp.]. Канад. пат. 510693, 8.03.55. Хлорметилные заместители в замещ. силанах превращают в ацилосиметилные заместители р-цией силанов ф-лы  $R_nCl_mSi(CH_2Cl)_{4-n-m}$  (R — углеводородный радикал,  $n$  и  $m = 0-3$ , но  $n+m < 4$ ) с металл. солью карбоновой к-ты в присутствии р-рителя для этой соли. Получены в-ва ф-лы  $(CH_3)_nSi(CH_2OOCCH_3)_{4-n}$ , где  $n = 2$  и 3.

И. Ш.

#### 72802 П. Способ производства кремнийорганических соединений, содержащих азот, связанный с алифатической углеводородной группой. Эллиотт (Förlägnande för framställning av en organokiselförening innehållande kväve bundet vid en alifatisk kolvätegrupp. Elliott J. R.) [General Electric Co.]. Швед. пат. 149789, 26.04.55.

Кремнийорганические соединения, содержащие атом N, связанный с алифатич. углеводородной группой, которая в свою очередь соединена с атомом Si, получают р-цией (в отсутствие воды и спирта) соединений общей ф-лы  $NHX'X''$  (X и X' — H, одновалентный углеводородный радикал, аминоалкильный, аминоарильный или силалкильный радикал, или радикалы, которые вместе с атомом N образуют циклоалифатич. азотсодержащий остаток) с полисилоксановыми соединениями, содержащими Cl, связанный с алифатич. атомом C, который соединен с атомом Si.

Б. Ф.

#### 72803 П. Способ получения спироциклических сложных эфиров кремневой кислоты. Штаудингер, Хан (Verfahren zur Herstellung spirocyclischer Ester der Kieselsäure. Staudinger Hermann, Hahn Walter). Пат. ФРГ 929189, 20.06.55.

Указанные эфиры получают р-цией  $SiCl_4$  с алкил- или циклоалкилпроизводными этиленгликоля или незамещ. или алкилзамещ. 1,3-, 1,4- или 1,5-диолами, которые могут содержать в углеродной цепи также атом O, в присутствии индифферентного р-рителя, лучше в присутствии пиридина (I) и подобных третичных оснований для связывания образующегося  $HCl$ . К 1 молю  $SiCl_4$ , разб. 4-кратным объемом  $C_6H_6$ , медленно прибавляют 2 моля безводн. пинакона, разб. двойным объемом  $C_6H_6$ , при нагревании до  $60^\circ$ , затем кипятят 5 час. и перегонкой в вакууме выделяют бис-(тетраметилэтилендиокси)-силан, выход 93%, т. кип.  $115-118/15$  мм,  $238/760$  мм, т. пл.  $112^\circ$  (из ацетона). Аналогично из 1 моля  $CCl_4$  и 2 молей диола получают (указаны диол, р-ритель, третичное основание, силан, выход в %, т-ра кипения, т-ра плавления): 1,1'-диокси-1,1'-дициклогексил,  $CHCl_3$ , I, бис-(1,1'-дициклогексил-1,1'-диокси)-силан, 95, —,  $282^\circ$  (из  $C_6H_6$ ); бутандиол-1,3,  $CHCl_3$ , —, бис-(1-метилпропилен-1,3-диокси)-силан, 80,  $115/11,5$  мм, —; бутандиол-1,4,  $CHCl_3$ , I, бис-(тетраметил-1,4-диокси)-силан, ~80,  $46^\circ$  (из петр. эф.); диэтиленгликоль,  $CH_2Cl_2$ , —, бис-(2,2'-оксидиэтокс)-силан, 72,  $108/3$  мм,  $84-85^\circ$  (из эф. + амилвый эф.). Полученные спироциклич. эфиры кремневой к-ты при стоянии на влажном воздухе или в водн. ацетоновом р-ре (лучше при нагревании) легко превращаются в богатые Si, легко растворимые в ацетоне продукты конденсации, образующие при нанесении тонким слоем на стекло, металлы и другие поверхности твердую пленку, обладающую водоотталкивающим действием.

В. У.

#### 72804 П. Способ получения эфиров ортофосфорной кислоты. Бретшнейдер (Verfahren zur Herstel-

lung von Orthophosphorsäureestern. Bretschneider Horst) [Metallgesellschaft Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 833037, 29.12.55.

Ортофосфорнокислые эфиры органич. окисоединений, в особенности содержащих  $\geq 6$  атомов C, получают р-цией этих окисоединений с  $POCl_3$  в присутствии небольшого кол-ва  $PCl_3$ . 46 ч. спирта со средней длиной цепи 12 атомов C (получен оксисоединением из соответствующей фракции олефинов, CO и  $H_2$ ) растворяют в ~40 ч.  $C_6H_6$  и постепенно приливают 43 ч.  $POCl_3$ , к которой прибавлено 2 вес. %  $PCl_3$ . По окончании бурной р-ции кипятят 30 мин., остаток после отгонки  $C_6H_6$  и избытка  $POCl_3$  выливают в ~20%-ный р-р NaOH при хорошем охлаждении и размешивании и отделяют полученный фосфорнокислый эфир. Аналогично получают ортофосфорнокислые эфиры: а) из 300 кг стеаринового спирта, 190 кг  $POCl_3$  и 1,5 кг  $PCl_3$  в  $C_6H_6$ , трихлорэтилене или другом инертном р-рителе (нагревание до кипения); б) из 100 кг алкилфенола с мол. в. 210, 80 кг  $POCl_3$  и 5 кг  $PCl_3$  (2 часа,  $110^\circ$ ); в) из 500 ч. полиоксизтилированного фенола (средний мол. в. 640), 125 ч.  $POCl_3$  и 10 ч.  $PCl_3$  при  $100^\circ$ ; г) из 90 ч. полигликоля со средним мол. в. 450, 108 ч. октадецилового спирта, 61 ч.  $POCl_3$  и 3 ч.  $PCl_3$  в 100 ч. трихлорэтилена (90 мин., при кипении). Получаемые эфиры пригодны для фармацевтич. и косметич. целей, а также могут применяться в текстильной, кожевенной и дубильной промышленности.

В. У.

#### 72805 П. Способ получения моноэфира монофторфосфорной кислоты. Худ (Method of producing monohydroxy monohydrocarboxonyl phosphoryl monofluorides. Hood Archie) [Ozark-Mahoning Co.]. Пат. США 2712548, 5.07.55.

Дифторфосфорную к-ту смешивают с одноатомным спиртом, содержащим  $> 3$  атомов C в молекуле. Когда р-ция достигнет равновесия, нейтрализуют и получают щел. соль эфира монофторфосфорной к-ты (I), которую экстрагируют абс. спиртом, жидкость отделяют, упаривают до небольшого объема, добавляют ацетон, причем выпадает осадок соли I. Последнюю обрабатывают минер. к-той и отделяют свободный I.

Е. П.

#### 72806 П. Тетраалкильные эфиры этандифосфиновой-1,2 кислоты. Ладд, Харви (Tetraalkyl esters of 1,2-ethanediphosphonic acid. Ladd Elbert C., Harvey Merlin P.) [Dominion Rubber Co., Ltd.]. Канад. пат. 515868, 23.08.55.

Указанные эфиры получают р-цией диалкилфосфита с диалкиловым эфиром этенфосфиновой к-ты при  $50-125^\circ$  в присутствии щел. катализатора, напр. щел. металла. Тетраэтиловый эфир этандифосфиновой-1,2 к-ты получен р-цией диэтилфосфита с диэтиловым эфиром этенфосфиновой к-ты в присутствии металлич. Na.

Я. К.

#### 72807 П. Метод обессеривания нафтенной кислоты.

Паккер, Чалфонт (Method of desulfurizing naphthenic acid. Packer Noward, Chalfant Glen) [Witco Chemical Co.]. Пат. США 2707195, 26.04.55.

Нафтенную к-ту, содержащую сернистые соединения, нагревают с  $H_2O_2$  при т-ре превращения сернистых соединений в летучие окислы S; нагревание ведут до тех пор, пока этот процесс полностью не завершится. Испарением удаляют окислы S из нафтенной кислоты. И. Ш.

#### 72808 П. Способ получения насыщенных циклических органических азотсодержащих соединений. Бремнер, Старки (Verfahren zur Herstellung von gesättigten cyclischen organischen Stickstoffverbindungen. Bremner John George Mackay, Starkey Frederick) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Пат. ФРГ 894395, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4701 (нем.)]

Насыщ. циклич. органич. N-содержащие в-ва получают

жаталинич. гидрированием органич. N-содержащих в-в, содержащих по крайней мере 1 гидрирующуюся циклич. группу (в особенности, 5-членную) в жидкой фазе при действии  $H_2$  в присутствии Ni- или Co-катализатора при 100—200° (50—500 ат) или 135—170° (200—400 ат). Гидрирование проводят непрерывным путем в присутствии гранул с величиной частиц 3—6 мм, состоящих из пористого Ni- или Co-катализатора с плотным зерном. Такой катализатор получают частичным удалением растворимого металла из соответствующего сплава. Из анилина получают циклогексиланин (выход 80%, т. кип. 134°) и немного дициклогексиланина; из бис-(*n*-аминофенилметана) — бис-(*n*-аминоциклогексилметан); из диметиланилина — диметилциклогексиланин; из пиридина — пиреридин; из бензонитрила — гексагидробензиланин. В. У.

**72809 П.** Реакция ацетилена с алкилбензолами. Смолин (Reaction of acetylene with alkyl substituted benzenes. Smolin Edwin Marvin) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2718532, 20.09.55

Способ получения парафина, имеющего  $\geq 2$ -х атомов C в молекуле и 2 арильных заместителя, связанных с одним атомом C, р-цией  $C_2H_2$  с моно- или диалкилбензолом отличается тем, что р-цию проводят в присутствии  $H_2SO_4$  —  $CuSO_4$  в качестве катализатора. В. К.

**72810 П.** Способ получения практически чистых димеров  $\alpha$ -алкил-*n*-алкилстиролов и твердого димера  $\alpha$ -метил-*n*-метилстирола. Уорнер, Толбот, Кресс (Verfahren zur Herstellung von praktisch reinem Dimeren der  $\alpha$ -Alkyl-*p*-alkylstyrole und von festem dimeren  $\alpha$ -Methyl-*p*-methylstyrol. Warner Arthur James, Talbot Theodore Howard, Kress Bernard Hiram) [International Standard Electric Corp.]. Пат. ФРГ, 897557, 23.11.54; 902380, 21.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 48, 11051 (нем.)]

Мономер  $\alpha$ -алкилстирола, содержащий 5 атомов C в заместителях, находящихся в  $\alpha$ -или пара-положениях, нагревают при т-ре от 60° до т-ры кипения мономера в присутствии 0,5—10% (лучше 2—5%) активированной отбеленной земли (преимущественно предварительно обезвоженной нагреванием при 200—400°) до тех пор, пока коэфф. преломления не перестанет изменяться. Нагреванием мономера  $\alpha$ -метил-*n*-метилстирола ( $n_D^{20}$  1,5337) с 2% активированной фуллеровой земли сначала при 100°, затем 5 мин. при 141° и перегонкой получают жидкий димер, выход 81%. Нагреванием мономера  $\alpha$ -метил-*n*-метилстирола или его жидкого димера сначала при нормальном давлении при 150°, затем после прибавления катализатора при 200—250°, получают кристаллич. твердый димер ф-лы  $C_{10}H_{24}$ , т. пл. 40—41°. Из  $\alpha$ -метил-*n*-этилстирола ( $n_D^{20}$  1,5130) получают его димер. Жидкие димеры пригодны в качестве пластификаторов (в особенности, для поливиниловых смол и полистирола), средств для пропитки конденсаторов, кабельных и трансформаторных масел, теплообменных жидкостей и т-рителей, так как они смешиваются со всеми органич. т-рителями; твердые димеры — в качестве материалов для покрытий. В. У.

**72811 П.** Способ устранения флуоресценции и удаления хлора из углеводородов. Штрёбеле (Verfahren zur Beseitigung der Fluoreszenz und des Chlorgehaltes von Kohlenwasserstoffen. Ströbele Rudolf) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 925647, 28.03.55

Для устранения флуоресценции и удаления органически связанного Cl хвостового погона (т. кип.  $> 200^\circ/20$  мм), образующегося при получении моноалкилбензолов по Фриделю — Крафту из  $C_6H_6$  и галогидалкилов, содержащих  $\geq 10$  атомов C, и применяемого для пластификации синтетич. смол, в частности поливинилхлорида (неочищ. погон сообщает смолам флуоресценцию, и окраску и вызывает коррозию оборудования при переработке пластифицированных им смол), предлагает-

ся обрабатывать погон  $H_2$  в присутствии отравленных HCl катализаторов гидрирования. При непрерывном процессе отравление катализатора может происходить за счет HCl, выделяющегося при гидрировании погона [высокая в начале процесса анилиновая точка (АТ) продукта р-ции с отравлением катализатора падает до нуля], причем скорость отравления катализатора зависит от содержания Cl в погоне (при содержании 1 г/кг отравление наступает через  $\sim 100$  час.). Для ускорения процесса отравления рекомендуется добавлять к катализатору небольшое кол-во HCl в начале гидрирования. Так, сильно флуоресцирующий хвостовой погон с т. кип. 200—250°/20 мм, АТ ниже  $-20^\circ$  и с содержанием 1 г/кг органически связанного Cl, полученный в произ-ве алкилбензола из  $C_6H_6$  и галогидалкилов с 12—14 атомами C, пропускают при 200°/300 ат над катализатором (15% Cu, 5% Ni и 1% Cr на кизельгуре) со скоростью 30 г/час погона на 100 г катализатора. За первые 24 часа покидающий реактор продукт обладает АТ  $\sim 80^\circ$  и содержит  $< 10$  мг/кг органически связанного Cl. Начиная со 2-го дня АТ продукта р-ции падает и достигает  $\sim 0^\circ$  на 4-й день. С этого момента продукт р-ции не флуоресцирует и не содержит органически связанного Cl. Этим же свойствами отличается и продукт р-ции после 2000 час. работы реактора. После обработки известью (для удаления HCl) и фильтрации продукт совершенно прозрачен и бесцветен. Приведено еще 2 примера. Я. К.

**72812 П.** Получение 2,4,5-трихлорбензилхлорида. Гернер (Preparation of 2,4,5-trichlorobenzylchloride. Gerner Fritz) [C. H. Boehringer Sohn.]. Канад. пат. 513208, 24.05.55

Хлорметилловый эфир вводят в р-цию с  $1,2,4-C_6H_3Cl_3$  в избытке дымящей  $H_2SO_4$  при умеренной т-ре или в oleume (в частности, содержащем  $\leq 10\%$  свободного  $SO_3$ ) при т-ре между  $-20$  и  $+40^\circ$ , предпочтительно между  $-5$  и  $+20^\circ$ . В частности,  $1,2,4-C_6H_3Cl_3$  вводят по каплям в дымящую  $H_2SO_4$  при т-ре  $\sim 0^\circ$  в присутствии хлорметилового эфира, перемешивают смесь до начала р-ции и дают смеси нагреться до т-ры  $\sim 20^\circ$ , после чего смесь экстрагируют  $CHCl_3$  и отделяют образовавшийся  $2,4,5-C_6H_2Cl_3CH_2Cl$ . Я. К.

**72813 П.** Выделение фенола. Армстронг, Бьюли, Кук (Recovery of phenol. Armstrong Godfrey Paul, Bewley Thomas, Cooke Maurice Dudley) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2720549, 11.10.55; 2728793, 2728795, 27.12.55

Для выделения чистого фенола (I) из смеси, полученной разложением гидроперекиси изопропилбензола в присутствии кислого катализатора и содержащей I, применяют следующие способы: 1) Смесь фракционируют, при этом выделяя большую часть I, отгонку которого прекращают, когда соотношение I и фенилдиметилкарбинола в перегонном кубе будет составлять 5:1 (если дистилляцию ведут при атмосферном давлении) или 0,7:1 (если давление при отгонке 10 мм рт. ст.). Получающийся при дистилляции остаток содержит I в кол-ве, достаточном для того, чтобы мешать заметному дегидрированию фенилдиметилкарбинола (пат. 2720549). 2) Смесь нагревают при 300—400°, а затем подвергают фракционной перегонке; при этом выделяют чистый I (пат. 2728793). Фракционной разгонкой смеси, образовавшейся при каталитич. разложении гидроперекиси изопропилбензола и содержащей ацетон, изопропилбензол, I,  $\alpha$ -метилстирол (II), фенилдиметилкарбинол, ацетофенон и кумилфенол, получают фенольную фракцию, содержащую I, II и  $< 0,15\%$  фенилдиметилкарбинола, а также остаток, содержащий фенилдиметилкарбинол и кумилфенол. Остаток подвергают термич. обработке, после чего выделяют смесь I и II, которую объединяют с фенольной фракцией. При фракционной разгонке полученной объединенной смеси выделяют чистый I. Приведена схема процесса (пат. 2728795). И. Ш.

72814 П.  
Брау  
ley  
wyc  
Will  
9.08.5  
Проц  
изопро  
что по  
 $C_6H_5O$   
милфен  
ют доп  
72815 П.  
nol P  
Kрез  
п-цимо  
переки  
100° в  
имеющ  
катали  
72816 П.  
on of  
Пат.  
Гомо  
(I), со  
месью  
кол-ва  
окисей  
металл  
0—50°  
киси н  
перво  
дукте  
продук  
гидроп  
гидроп  
пропил  
72817 П.  
сон  
Р. Н  
23.08  
6-Ок  
ей 3-п  
ным ко  
водно-  
72818 П.  
Мен  
roup  
[Shel  
Для  
килро  
0,01—0  
щей к  
этого  
нолы.  
72819 П.  
сон  
Jr, I  
Кана  
Усов  
рекисе  
дов со  
вводят  
к-ты,  
10—3  
К-ту б  
конден  
гидроп  
72820 П.  
кетон  
агот



**72814 П. Производство фенола.** Бьюли, Боуэн, Брамич, Джексон (Manufacture of phenol. Bewley Thomas, Bowen Ernest Victor, Bramwyche Peter Lionel, Jackson Geoffrey William) [Hercules Powder Co.] Пат. США 2715145, 9.08.55

Процесс произ-ва фенола разложением перекиси изопропилбензола кислыми катализаторами улучшен тем, что после удаления из реакционной смеси ацетона,  $C_6H_5O(CH_3) = CH_2$ , (I) и  $C_6H_5COCH_3$  оставшийся *p*-кумилфенол подвергают пиролизу при 200—400° и получают дополнительные кол-ва I и фенола.

**72815 П. Производство крезоло.** Ванденберг (Phenol production. Vandenberg Edwin J.) [Hercules Powder Co.] Пат. США 2728796, 27.12.55

Крезол получают расщеплением окисленного *m*- или *p*-цимола, большую часть которого составляет 8-гидроперекись цимола, меньшую — 7-гидроперекись, при 0—100° в гомог. безводн. р-ре с помощью низших спиртов, имеющих 1—4 атома С и 1—3 ОН-группы, в присутствии катализит. кол-ва  $H_2SO_4$ .

**72816 П. Производство крезоло.** Файлар (Production of cresol. Filar Leo J.) [Hercules Powder Co.] Пат. США 2728797, 27.12.55

Гомогенный неводн. р-р продукта окисления цимола (I), состоящий в основном из 8-гидроперекиси I с примесью 7-гидроперекиси I, контактируют с каталитич. кол-вами (0,5—2% от содержания гидроперекиси) гидроокисей Na, K, Ca, Ba, окисей и гидроокисей тяжелых металлов или солей последних с органич. к-тами при 0—50° до тех пор, пока общее содержание гидроперекиси не уменьшится до значения 0,75—1,25 от величины первоначального содержания 7-гидроперекиси I в продукте окисления I. Обработанный указанным способом продукт подвергают действию кислого, расщепляющего гидроперекись катализатора до полного превращения гидроперекиси в крезол, практически свободный от изопропилфенола.

**72817 П. Оксиметилпентадецилфенол.** Джонс, Робсон (Methyl pentadecyl phenol. Jones Ewart R. H., Robson Ian K. M.) Канад. пат. 515819, 23.08.55

6-Оксиметил-3-пентадецилфенол получают конденсацией 3-пентадецилфенола с практически эквимолекулярным кол-вом  $CH_2O$  при  $t$ -ре ~ 100° в среде водн. или водно-спирт. р-ра щелочи.

**72818 П. Стабилизация алкилированных фенолов.** Мени, Уоллес (Stabilization of alkyl phenol compounds. Menn Jacob J., Wallace Edwin G.) [Shell Development Co.] Пат. США 2727928, 20.12.55

Для предотвращения ухудшения цвета и запаха алкилированных фенолов при хранении, их нагревают с 0,01—0,5 вес. % полифункциональной фосфорсодержащей к-ты при  $t$ -ре > 125° в течение 2 мин.—3 час. После этого отделяют стабилизированные алкилированные фенолы.

**72819 П. Органические диперекиси.** Денисон, Хансон (Di organo peroxide. Denison George H., Jr., Hanson John E.) [California Research Corp.] Канад. пат. 509659, 1.02.55

Усовершенствование способа произ-ва органич. диперексией аутоконденсации гидроперексией углеводородов состоит в том, что гидроперекиси в мягких условиях вводят в контакт с 50—98%-ным водн. р-ром сильной к-ты, константа диссоциации которой по крайней мере  $10^{-3}$ . Время контакта < 90 мин.,  $t$ -ра < 35° (10—30°). К-ту берут в кол-ве, достаточном для проведения аутоконденсации гидроперекиси (0,1—1,5 моля к-ты на 1 моль гидроперекиси). Приведена технологич. схема.

**72820 П. Получение алкилзамещенных ароматических кетонов.** Ньютон (Preparation of alkyl substituted aromatic ketones. Newton Lawrence W.) [Union

Carbide and Carbon Corp.] Канад. пат. 512363, 26.04.55  
Ароматические кетоны получают нагреванием смеси  $POCl_3$  алкилзамещ. ароматич. углеводорода ф-лы  $RH$  ( $R$ -алкилзамещ. арил), имеющего мол. в.  $\geq 92$ , и ароматич. карбоновой к-ты ф-лы  $R'COOH$  ( $R'$ -арил), содержащей С, Н и О и не содержащей, кроме карбоксильной, иных функциональных групп, реагирующих с  $POCl_3$ . Нагревание ведут до  $t$ -ры, при которой выделяется  $HCl$  и получается алкилзамещ. ароматич. кетон ф-лы  $RCOR'$ , который выделяют из реакционной смеси. Этим способом из ксилола и  $C_6H_5COOH$  получен ксиллфенилкетон; из метилнафталина и  $C_6H_5COOH$  — метилнафталилфенилкетон.

**72821 П. Окисление алкилароматических соединений** (Oxidating of alkyl aromatic compounds) [Imhausen & Co. G. m. b. H.] Австрал. пат. 162563, 5.05.55

Ароматические многоосновные к-ты получают, окисляя в жидкой фазе алкилароматич. в-ва газом, содержащим  $O_2$ , или чистым  $O_2$ . Образующиеся сравнительно трудно окисляемые промежуточные продукты превращают в более легко окисляемые функциональные производные, которые окисляют далее.

**72822 П. Новый способ получения гидразобензолов** (Nouveau procédé pour la préparation d'hydrazonenzènes) [Ciba A.-G.] Франц. пат. 1080509, 9.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 983 (франц.)]

Нитробензолы или продукты, занимающие промежуточное положение между нитро- и гидразобензолами, подвергают щел. восстановлению с помощью железа, содержащего карбиды Fe, или с помощью ферросилиция; едкую щелочь берут в кол-ве  $\geq 1$  моля на 1 восстановительный эквивалент.

**72823 П. Гидразозофиров.** Флори, Рабджон (Hydrazo esters. Flory Paul J., Rabjohn Norman) [Wingfoot corp.] Канад. пат. 515330, 2.08.55

Соединения ф-лы  $R(OCONHNHCOOR')_x$  (где  $R$  — углеводородный, оксауглеводородный или тиауглеводородный поливалентный радикал или соответствующий  $NO_2$ , или галоидзамещ. радикал;  $R'$  — углеводородный, оксауглеводородный или тиауглеводородный одновалентный радикал или соответствующий  $NO_2$ , или галоидзамещ. радикал;  $x=2-5$ ) получают р-цией эквимолекулярных кол-в в-в ф-л  $R(OOCCl)_x$  и  $H_2NNHCOOR'$  в присутствии основного агента. Этим способом получают: *p*-фенилен-бис-(бензилгидразодикарбоксилаты) и алкилен-бис-(алкилгидразодикарбоксилаты).

**72824 П. Усовершенствование способа получения замещенных аминоароилацетонитрилов.** Шенк (Mejoras en un metodo mejorado para la preparacion de acetonitrilos de amino arilo. Schenck Leslie Milard) [General Aniline and Film Corp.] Мексик. пат. 55215, 14.03.55

Соединения общей ф-лы  $H_2NR(X)COCH_2CN$  ( $R$  — арил,  $X$  — Н, алкил, галоид, алкоксид, фенил или феноксигруппа), в которых  $COCH_2CN$ -группа находится в пара-положении к  $NH_2$ -группе, получают р-цией хлорангидрида соответствующей карбозоксинамидокарбоновой к-ты с этиловым эфиром циануксусной к-ты в присутствии энוליзирующего агента с последующим гидролизом полученного продукта.

**72825 П. Способ получения циклических сульфохлоридов ароматического ряда.** Ширм (Verfahren zur Herstellung von cyclischen Sulfochloriden vom aromatischen Typ. Schirm Erik) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.] Пат. DFG 917782, 13.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3491 (нем.)]

Указанные в-ва получают р-цией S или содержащих Cl сернистых соединений и  $Cl_2$  с ароматич. сульфокислотами, особенно в присутствии  $ClSO_2H$ , причем соотношения в-в берут так, чтобы на каждую  $SO_3H$ -группу исходного в-ва приходилось 0,5—2 моля  $SCl_2$  или смеси, образующей  $SCl_2$ , а образующийся  $SOCl_2$  удаляют из

реакционной смеси. Р-ция идет по схеме  $\text{RSO}_3\text{H} + \text{S} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RSO}_2\text{Cl} + \text{SOCl}_2 + \text{HCl}$ . Смесь  $\text{C}_6\text{H}_6$  с  $\text{ClSO}_3\text{H}$  после прекращения выделения  $\text{HCl}$  при 2—5° нагревают до 145—150°, пока не прекратится выделение  $\text{HCl}$ . Охлаждают до 0°, прибавляют  $\text{S}$ , пропускают  $\text{Cl}_2$  при 0—5° и нагревают до 120°. Смесь газов, содержащую  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$ , охлаждают и очищают перегонкой. Выход  $\text{SOCl}_2$  80%. Затем отделяют  $\text{ClSO}_3\text{H}$  — 74%, остаток — бензол-м-дисульфохлорид, выход 94,5%. Нафталин дает смесь нафталинтрисульфохлоридов с моноклорнафталинтрисульфохлоридом. В. К.

**72826 П. Бензоаты (Benzoates)** [Rheinpreussen A.-G.]. Австрал. пат. 162499, 5.05.55

Аминоалкильные эфиры аминооксисбензойных к-т получают, восстанавливая галоидоалкильные эфиры нитрооксисбензойных к-т в соответствующие эфиры аминооксисбензойных к-т и вводя последние в р-цию с амином, содержащим активный атом водорода. З. М.

**72827 П. Способ получения имиды о-сульфобензойной кислоты путем анодного окисления о-толуолсульфамида.** Теске, Шеле (Verfahren zur Herstellung von Benzoësäuresulfimid durch anodische Oxidation von o-Toluolsulfamid, Teske Wolfgang, Scheele Wilhelm) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 938424, 2.02.56

Имид о-сульфобензойной к-ты (I) получают анодным окислением о-толуолсульфамида (II) в содовом р-е или суспензии с применением анодов из Sn, Pb, Ni, Fe или их сплавов (за исключением Pb-сплавов), покрытых путем шел. формирования плотным, хорошо пристающим, гладким слоем черной Pb-перекиси. В частности указано: а) применение катодов из Pb или C, покрытых слоем губчатого Pb, и б) образующуюся на аноде часть I тотчас удаляют от дальнейшего действия электрич. тока путем размешивания или перекачки внутри или вне электролизера. Суспензию 10 г II в 150 мл 10%-ного содового р-ра окисляют при перемешивании при 50° на формируемых в шел. среде Pb-анодах и Pb-катодах, покрытых губчатым Pb, при напряжении 2,8 в и плотности тока 2,7 а/дм<sup>2</sup>, получают 4,54 г I (выход 75%) и 4,34 г непро-реагировавшего II. Аналогично электролизом суспензии II в 200 мл 10%-ного р-ра соды при 50°, 2,7 в и 1,6 а/дм<sup>2</sup> получают 6,08 г I, выход 77%, т. пл. 224° и 3,61 г II (выход I при применении блестящих Pb-электродов только 3%). Суспензию 5 г II в 150 мл 10%-ного р-ра соды при перемешивании при 50° окисляют между формируемым в шел. среде Ni-анодом и Pb-катодом, покрытым губчатым Pb при 3 в и 2 а/дм<sup>2</sup>, получают 0,986 г I, выход 55,8%, и 3,35 г II (при блестящих Ni-анодах, покрытых слоем Au, I вообще не образуется). В. У.

**72828 П. Способ производства 1-окси-4-кето-2-алкокси-4а-метил-1,4,4а,5,8,8а-гексагидронафталинов, содержащих в алкоксильной группе 1—5 углеродных атомов.** Мейер, Специале (Förfarande för framställning av 1-hydroxi-4-keto-2-alkoxi-4a-metyl-1,4,4a,5,8,8a-hexahydronaftalen, vari alkoxigruppen innehåller 1—5 kolatomer. Meyer C., Speziale A. J.) [Monsanto Chemical Co.]. Швед. пат. 149921, 10.05.55

Способ заключается в том, что на соответствующий 1,4-дикето-2-алкокси-4а-метил-1,4,4а,5,8,8а-гексагидронафталин действуют Zn и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Б. Ф.

**72829 П. Способ получения 1-оксациклубутановых соединений.** Пич, Кёлер (Verfahren zur Herstellung von 1-Oxacyclobutanverbindungen. Pietsch Helmut, Köhler Rudolf). [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 938013, 19.01.56

1-оксациклубутановые соединения общей ф-лы (I)  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{R}$  (R — алкоксил или галоид)

получают р-цией 1 моля дихлоргидрина пентаэритрита (II) с  $\geq 1$  молем спиртовой щелочи при t-ре > 50° (лучше 60—130°). 519 г II растворяют при нагревании

в 448 г KOH (молярное соотношение II : KOH = 3 : 8) и 4 л абс. спирта и кипятят 1 час. Отфильтровывают KCl, отгоняют часть спирта в вакууме и еще раз отфильтровывают KCl, в конце отгонки выкристаллизовывается продукт, который извлекают эфиром или  $\text{C}_6\text{H}_6$ , р-ритель отгоняют, остаток сублимируют в вакууме при 3—10 мм (т-ра бани 100—110°). Получают 2,6-диокса-[3,3]-спирогептан, выход неочищ. в-ва 110—120 г (36—40%). После перегонки при обычном давлении выход чистого в-ва 80—90 г (26—30%). Остаток после сублимации в вакууме перегоняют. Получают продукт ф-лы I, где R— $\text{OC}_2\text{H}_5$ , выход 100—130 г, т. кип. 100—103°/2—3 мм, 103—105°/4—5 мм, 104—110°/4—5 мм. Приведены аналогичные примеры с применением II и KOH в молярных соотношениях 3 : 7,5, 3 : 7, 3 : 6, 3 : 5, 3 : 4 и 3 : 3, а также с применением, вместо  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , а вместо KOH — этилата K, изопропилата Na или Na-соединения бутандиола-1,4. Описано получение 3 хлорсоединения 3-оксиметил-1-оксациклубутана, т. кип. 103—105°/2—3 мм, 115—125°/6 мм. I пригодны в качестве промежуточных продуктов, а также исходных в-в для получения пластич. масс. В. У.

**72830 П. Производные тетрагидропирана и тетрагидрофурана и способ получения их.** Копенгейер (Tetrahydro pyran and furan derivatives and process of producing the same. Copenhagen John W.). [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 512266, 26.04.55

Соединения общей ф-лы  $\text{XCHOZCHCH}_2\text{C}(\text{R})(\text{R}')\text{QR}''$  (X — галоид, алкокси-, арилокси- или ацилоксигруппа, Z — алкиленовый остаток тетрагидрофурана, тетрагидропирана или их α-метилгомолога, Q—O или S, R, R' и R'' — алкилы, арилы или аракилы, а R' также H) получают р-цией ацеталей (нижних алкилацеталей), кеталей, ациалей, α-галоидэфиров или их S-аналогов при 0—100° с α, β-ненасыщ. циклич. эфиром — дигидропираном, дигидрофураном или их α-метилгомолом (в частности, в мол. соотношении ацеталь: циклич. эфир = 2—4 : 1). Я. К.

**72831 П. Способ получения дигидропирана.** Мюнх, Нотарбартоло, Спано (Procedimiento para la obtención del dihidropirano. Muench Werner, Notarbartolo Luigi, Spano Levio) [Perfogit S. r. A.]. Мексик. пат. 55560, 23.06.55

Дигидропиран (I) получают каталитич. дегидратацией тетрагидрофурурилового спирта при 340—370° и давл. 550—560 мм, применяя в качестве катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . I и более высококипящие продукты отгоняют, остаток охлаждают. I очищают, отделяя от нижнего водн. слоя и, если нужно, перегоняют. И. Г.

**72832 П. Промышленный метод получения производных малонсвой кислоты.** Грюснер, Хегедюш (Malonic acid derivatives and process for the manufacture thereof. Grüssner Andre, Hegedüs Balthasar) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2723277, 8.11.55

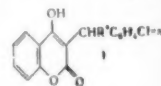
При конденсации металлоорганич. соединения ф-лы

$\text{CH}=\text{CHCCl}=\text{CHCH}=\text{CCH}(\text{R})\text{C}(\text{COOR}')_2\text{M}$  (M — шел. металл, R — алкил, содержащий  $\leq 3$  атомов C, R' — низший алкил.) с хлорангидридом ацетилсалициловой к-ты образует-

ся соединение ф-лы  $\text{CH}=\text{CHCCl}=\text{CHCH}=\text{CCH}(\text{R})\text{C}(\text{COOR}')_2$

$\text{COC}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{COCOCN}_3$ , при нагревании которого с алкогалом шел. металла получают производное кумарина ф-лы (I). И. Ш.

**72833 П. Способ получения изохроманилуксусных кислот и их производных.** Хопф, Майер (Verfahren zur Herstellung von Isochromanylessigsäuren und ihren



Derivaten. Hopff Heinrich, Maier Karl] [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 924387, 3.03.55

Способ состоит в продолжительном нагревании *Bz*-хлорметилизохроманов с цианидом щел., щел.-зем. металла или цианидом Cu, предпочтительно в присутствии разбавителя или р-рителя (спирта или третичного амина), с последующим омылением полученных нитрилов или превращением их в амиды, эфиры или гидразиды. Исходные хромы образуются как побочные продукты при синтезе изохроманов из фенилэтилового спирта или его производных,  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  (см. герм. пат. 614461) или хлорметилированием изохроманов. 92 вес. ч. *Bz*-хлорметилизохромана кипятят 10 час. с 33 вес. ч.  $\text{KCN}$  в 270 вес. ч. спирта, отфильтровывают горячий р-р от выпавшего  $\text{KCl}$ , упаривают (при необходимости) фильтрат и охлаждают; выделяются кристаллы изохроманилацетонитрила, выход 65—75 вес. ч., т. пл. 82°. 40 вес. ч. нитрила кипятят ~24 часа с 20 вес. ч.  $\text{NaOH}$  в 180 вес. ч. спирта, подкисляют  $\text{HCl}$ , отсасывают изохроманилукусную к-ту (I), промывают ее водой, сушат и перекристаллизовывают из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; выход 35 вес. ч., т. пл. 153,4—154,5°. Способность I в конц.-ии 10<sup>-3</sup>—10<sup>-7</sup> г/мл стимулировать рост (в опытах с овсом) на 25% выше, чем у 2,4-дихлорфенилукусной к-ты. Опыление засоренного сорняками хлебного поля из расчета 1000 л 1%-ного водн. р-ра *Na*-соли I на 1 га приводит (через несколько дней или недель) к подавлению роста, а потом к полной гибели двудольных сорняков; действие нитрила и амида (т. пл. 177—178°) на 25—30% ниже, чем у I. Описано также получение гидразида I, т. пл. 156° (из спирта) и ее эфиров: *n*-бутилового (масло, т. кип. 161—164°/2 мм), метилового (масло, т. кип. 144—147°/1,5 мм), этилового (масло, т. кип. 170—171°/10 мм),  $\beta$ -хлорэтилового (масло, т. кип. 177—178°/2 мм), изопропилового (масло, т. кип. 138°/0,05 мм), *n*-октилового (масло, т. кип. 199—201°/1,5 мм), *n*-децилового (масло, т. кип. 202—205°/1,5 мм) и  $\beta$ -(2,4-дихлорфенокси)-этилового, т. пл. 81°. Продукты являются ценными промежуточными *в-вами*, в частности для синтеза фармацевтич. препаратов, многие из продуктов являются стимуляторами роста растений или гербицидами. Я. К.

72834 П. Способ получения бициклических гетероциклических соединений. Крейз (Process for preparing bicyclic heterocyclic compounds. Kreuz Kenneth L.) [Texaco Development Corp.] Канад. пат. 512134, 19.04.55

Производство бициклич. гетероциклич. соединений (II), содержащих сконденсированное с гетероциклом бензольное кольцо, состоит в пропускании над катализатором (окислы металлов или металлоидов, их сульфиды или смеси этих *в-в*, устойчивых в условиях р-ции) при 370—760° гетероциклич. соединений (тиофена, пиррола или фурана), имеющих боковую алифатич. цепь, включающую  $\geq 4$  атомов C, в  $\delta$ -положении которой в качестве заместителя может быть H, OH, галоид и  $\text{COOH}$  (один из этих заместителей должен быть также у атома C гетероциклич. кольца, соседнего с тем атомом C, к которому присоединена боковая цепь). Продукты р-ции выводят из реакционной зоны, затем из них выделяют I. Тианафен получают, пропуская пары бутилтиофена над катализатором, нагретым до 480—760°. И. Ш.

72835 П. Способ получения соединений пиридинового ряда (Procédé de préparation de composés de la série pyridique) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1032688, 31.12.54 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 97—98 (франц.)]

Проводят р-цию при  $t$ -рах  $> 90^\circ$  между солями гидроксидов и глутаровыми диальдегидами, как таковыми или в виде их ацеталей, в частности, в виде циклич. энольных ацеталей, т. е. в виде соответствующих 2-алкокси- или 2-алкокси-2,3-дигидропированов. Можно

также при тех же  $t$ -рах действовать большим избытком к-ты на моно- или диоксим соответствующего глутарового альдегида. Я. К.

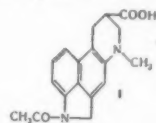
72836 П. Получение изоникотиновой кислоты и пиридина из пиколиновой фракции, содержащей  $\beta$ -пиколин.

Сугито, Ото ( $\beta$ ピコリン溜分を原料とするイソニコチン酸 並にピリヂンの製造法. 杉戸タ盛男, 大戸敬二郎), 杉野喜一郎, 三和純薬株式会社. [Санва, дзюньяку кабусики кайся]. Яп. пат. 2984, 30.04.55

Действием  $\text{CH}_2\text{O}$  на пиколиновую фракцию в слабощел. или слабокислой среде при 100—250°  $\gamma$ -пиколин и  $\alpha, \alpha'$ -лутидин превращают в метилольные производные;  $\beta$ -пиколин выделяют ректификацией. Смолообразный остаток после отгонки  $\beta$ -пиколина, являющийся смесью продуктов конденсации  $\gamma$ -пиколина и  $\alpha, \alpha'$ -лутидина с  $\text{CH}_2\text{O}$ , окисляют конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  при 250—350° в присутствии катализаторов — Se, V, Cu и др., при окислении образуется с хорошим выходом изоникотиновая к-та (I) и сравнительно небольшое кол-во пиридина (II) за счет разложения пиколиновой и лутидиновой к-т. К 50 г пиколиновой фракции с т. кип. 142—145° [состав (в %):  $\beta$ -пиколин 4,25,  $\gamma$ -пиколин 32,4,  $\alpha, \alpha'$ -лутидин 25,0] прибавляют 50 г 40%-ного  $\text{CH}_2\text{O}$  и выделяют  $\beta$ -пиколин. Остаток высушивают и получают 58 г темнокоричневой смолы, которую обрабатывают одним из указанных способов: а) Полученную смолу растворяют в 360 г 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют 3 г металич. Se, быстро нагревают до 250° и продолжают нагревание при 298—300° в течение 2 час., реакционную смесь выливают в ледяную воду, нейтрализуют щелочью и выделяют II перегонкой. Получают 3,14 г II в виде 59%-ного водн. р-ра с т. кип. 93—94°. Остаток от перегонки подкисляют, добавляют насыщ. р-р  $\text{CuSO}_4$ , осадок  $\text{Cu}$ -соли I разлагают 10%-ной щелочью; после отделения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  фильтрат подкисляют  $\text{HCl}$ , получают 9,2 г кристаллич. I с т. пл. 304°. б) Полученную смолу растворяют в 250 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляют 1,5 г металич. Se, нагревают до 260—270° и прибавляют по каплям 240 г конц.  $\text{HNO}_3$ , нагревают еще 30 мин. при 300°, выливают в ледяную воду, нейтрализуют и отгоняют II (2,82 г). Из остатка выделяют, как указано выше, 9,36 г I с т. пл. 302°. В. К.

72837 П. Производные индолина и способ их получения (Indoline derivative and process for the manufacture thereof) [Roche Product Ltd.]. Англ. пат. 716451, 6.10.54

Патентуется 1-ацетил-3'-карбоксит-1'-метил-4,5-(1'-азатетраметиле)-бенз-(*c,d*)-индолин-флы (I), который получают нагреванием 4-оксиацетостирила с избытком  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  в инертном р-рителе (напр.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , бутиловый спирт, пиридин, диоксан или диметиламин) под давлением, бензилированием полученного 4-метиламиноацетостирила р-цией с



$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$  в присутствии средств, связывающих выделяющуюся к-ту (напр., безвод.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), и в случае необходимости, в присутствии  $\text{KJ}$ , восстановлением образовавшегося 4-(*N*-бензил-*N*-метиламино)-ацетостирила  $\text{LiAlH}_4$  в смеси эфира с диоксаном, ацелированием продукта р-ции ( $\text{CH}_3\text{CO}$ )<sub>2</sub>O с образованием 1-ацетил-4-(*N*-бензил-*N*-метил)-аминобенз-(*c,d*)-индолина, гидрированием последнего для удаления бензильного остатка (лучше в присутствии  $\text{Pd/C}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в качестве р-рителя) и конденсацией полученного 1-ацетил-4-метиламинобенз-(*c,d*)-индолина с диалкильным эфиром бис-(галоидметил)-малоновой к-ты (преимущественно с диметиловым эфиром бис-хлорметилмалоновой к-ты) в присутствии связывающих к-ту средств (напр., безвод.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и применением безвод. *n*-бутилового спирта в качестве р-рителя, гидролизом продукта кон-



денсации р-ром гидроокиси щел. металла (напр., NaOH) на холоду, выделением продукта гидролиза подкислением слабой к-той (напр.,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или винной к-той), нагреванием в высококипящем р-рителе (напр., декагидронафталине) преимущественно до  $\sim 220^\circ$ , после чего продукт извлекают водн. р-ром  $\text{NaHCO}_3$  и выделяют I осторожным подкислением экстракта лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Дизфиры бис-бромметилмалоновой к-ты (напр., ее диэтиловый эфир) получают обработкой соответствующего дизфира бис-(оксиметил)-малоновой к-ты  $\text{PBr}_3$  и бромированием продукта р-цией  $\text{Br}_2$ . В. У.

**72838 П. Способ получения новых хиноксалинов. Дрюэ, Шмидт** (Procedimiento para la fabricacion de nuevas quinoxalinas. Druey Jean, Schmidt Paul) [Giba A.-G.], Мексик. пат. 55649, 21.07.55

Способ заключается в том, что 4,7-фенантролины или 1,7-фенантролины, содержащие в положениях 5 и 6 заместители, способные заменяться на аминогруппу, напр. 5,6-диокси-4,7-фенантролин, 4,7-фенантролин-5,6-хинон или 1,7-фенантролин-5,6-хинон, вводят в р-цию с дивервичным алифатич. диамином, аминогруппы которого находятся при соседних атомах С (напр. этилендиамином), в присутствии (или в отсутствие) р-рителя, катализатора или конденсирующего агента при  $t$ -ре  $\sim 20^\circ$  или более высокой. Р-цию проводят при нормальном или повышенном давлении. И. Г.

**72839 П. Способ получения 5-циклоалкилиден-псевдо-тиогидантонов. Шуберт** (Verfahren zur Herstellung von 5-Cycloalkylden-pseudothiohydantoinen. Schubert Heinz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormalis Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 923191, 7.02.55

Получение 5-циклоалкилиден-псевдотиогидантонов общей ф-лы  $\text{YC}=\text{CCONHC}(\text{NH})\text{S}$  ( $\text{Y}$  — незамещ. или замещ. 2-валентный алифатич. радикал, имеющий  $\geq 4$  атомов С, образующий циклоалкильное кольцо с находящимся вне гетероцикла атомом С) р-цией  $\beta, \beta$ -цикло-

алкилиденглицидных эфиров общей ф-лы  $\text{YCOCHCOOR}$  ( $\text{R}$  — низший алкил, а  $\text{Y}$  имеет вышеуказанные значения) с тиомочевинной, предпочтительно в среде р-рителя (спирта, лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , диоксана и т. п.) с последующей обработкой полученных 5-(1'-оксициклоалкил)-псевдотиогидантонов дегидратирующим в-вом. Р-р 38 г тиомочевинны в 350 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  обрабатывают 96 г этилового эфира пентаметиленглицидной к-ты и оставляют стоять 3 недели, после чего отсасывают и кипятят с водой выпавшие кристаллы; упариванием маточного р-ра, кипячением остатка с водой и дигерированием эфиром получают дополнительные кол-ва в-ва. После перекристаллизации из спирта получают 26 г 5-(1'-оксициклогексил)-псевдотиогидантоина, т. пл.  $245^\circ$  (с разл.). 10 г его кипятят с обратным холодильником 6 час. в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и по охлаждению отсасывают выпавшие кристаллы, что дает 1,7 г 5-циклогексилденпсевдотиогидантоина; светложелтые кристаллы с т. пл.  $252^\circ$  (с разл.). Упариванием маточного р-ра можно получать дополнительные кол-ва продукта. Продукты представляют собой ценные промежуточные в-ва для фармацевтич. препаратов и красителей и оказывают болеутоляющее действие. Я. К.

**72840 П. Аппарат для конденсации паров фталевого ангидрида** (Procédé et appareil de condensation de l'anhydride phthalique vaporisé) [Imperial Chemical Industries Ltd.], Франц. пат. 1081517, 21.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1204—1205 (франц.)]

Горячие газы, получаемые в результате каталитич. окисления нафталина, пропускают со скоростью, обеспечивающей турбулентное движение, через одну или несколько групп труб (каждая группа состоит из одной или нескольких труб с наружным охлаждением или обогревом), размеры и форма которых выбраны в соответствии с поступающим в них турбулентным потоком.

Трубы, через которые проходят горячие газы, охлаждают, потом отключают одну или несколько групп от общей трубы, подводящей горячие газы, отключенные трубы нагревают и улавливают из них в спец. приемнике расплавленный фталевый ангидрид. Я. К.

См. также: Пром-сть Индии 72220. Пропан: хлорирование 71632. Оксисинтез 72754. Изопропиловый спирт, применение 72942. Пентаэритрит, анализ 73182. Ал-мыла, получение 73201. Синильная к-та, произ-во 72625. Ароматич. углеводороды, выделение 72753. Дитаноламина сложные эфиры, применение 71684. Ароматич. амины, разделение 73819. *n*-Нитроанилин, токсичность 73908. 2-Метилнафталин, нитрование 71703

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

**72841. Химия флуоресценции. Бейкер** (The chemistry of fluorescence. Baker T. Thorne), Industr. Chemist, 1954, 30, № 356, 427—428 (англ.)

Дается обзор применений флуоресценции ( $\Phi$ ) в пром-сти. Особое внимание уделяется флуоресцирующим красителям. Наилучшим р-рителем для родамина В является ацетилцеллюлоза. Хотя, как правило, красители, обладающие яркой  $\Phi$ , легче обесвечиваются, чем нефлуоресцирующие красители, автор указывает, что действительная зависимость между яркостью свечения красителя и его долговечностью не установлена и приводит ряд красителей, имеющих яркую  $\Phi$  и продолжительный срок службы. Родаминовые красители, подверженные воздействию света в течение 500 час., практически обесвечиваются, но при наличии УФ-возбуждения дают устойчивый выход  $\Phi$ . И. В.

**72842. О гидролизе трифенилметановых красителей Гинзбург О. Ф., Мельникова Н. С., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 5, 793—797**

Исследован гидролиз трифенилметановых красителей в среде с различной величиной рН. Величина гидролиза установлена путем измерения оптич. плотности р-ров красителей, прибавленных к буферным р-рам с определенной величиной рН, на спектрофотометре Кениг-Мартенса или СФ-11 при заданной длине волны и толщины слоя. Установлены константы гидролиза следующих красителей: кислотный яркоголубой 3,  $2 \cdot 10^{-12}$ ; кислотный голубой О,  $6 \cdot 10^{-12}$ ; кислотный зеленый Ж,  $1 \cdot 10^{-10}$ ; кислотный зеленый,  $2 \cdot 10^{-8}$ ; новый кислотный зеленый 3ВХ (Байер),  $2 \cdot 10^{-8}$ ; кислотный зеленый ВВ экстра (Байер),  $2 \cdot 10^{-7}$ ; основной фиолетовый К,  $4 \cdot 10^{-10}$ ; основной бирюзовый,  $2 \cdot 10^{-8}$ ; турецкий голубой ВВ (Байер),  $2 \cdot 10^{-8}$ ; метиловый зеленый — крист. I желтоватый (Байер),  $6 \cdot 10^{-7}$ . Показано, что колориметрич. метод пригоден для определения констант гидролиза химически чистых и технич. образцов трифенилметановых красителей, а также, что трифенилметановые красители, константы гидролиза которых известны, могут быть использованы для колориметрич. определения рН р-ров. В. У.

**72843. Получение 5-нод-3-окситионафтена, его конденсация с изатином и продукты замещения. Синха** (Preparation of 5-iodo-3-hydroxythionaphthene: its condensation with isatin and its substituted products. Sinha Arun Kumar), J. Indian Chem. Soc., 1954, 31, № 6, 463—466 (англ.)

Изучалось влияние  $\text{J}_2$  в качестве заместителя в молекуле тиониндигоидного красителя на углубление оттенка. С этой целью окислением 5-нод-3-окситионафтена (I), синтезированного из 4-нод-2-карбокситиониндиголевой к-ты (II), получен краситель 5,5'-динотиониндиго (III) и ряд других красителей. I конденсировали с изатином (IV), а также с соответствующими производными IV с образованием 3-индол-2'-(5'-нод)-тионафтениндиго (V) (выход 92,2%, т. пл.  $277$ — $278^\circ$ ) и его произ-

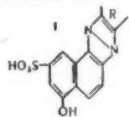
водных: 5-Cl, 68,2%, 306—307°; 5-Br, 84,0%, 281—282°; 5,7-ди-Br, 80%, 284—285°; 5-Br-7-NO<sub>2</sub>, 86%, 306—307°; 5,7-ди-NO<sub>2</sub>, 70,7%, 306—307° (VI). Красители — красновато-фиолетового цвета, за исключением VI — коричневого; окрашивают шерсть из разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а хлопок из куба при 50—55° (для V 80—90°), 8,9 г 5-иод-антралиновой к-ты диазотировали при 0—3° и диазосоединение разлагали р-ром 6 г ксантогената калия и 12 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 90 мл холодной воды, растворяли образовавшееся масло в NaOH и нагревали 3 часа, затем добавляли Na-хлорацетата (из 6 ч. ClCH<sub>2</sub>COOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), нагревали еще 45 мин. и после хорошего охлаждения выделяли HCl (к-той) 3 г II, кристаллич. желтый порошок, т. пл. 208—210° (из воды). Сплавлением 3 г II с 15 г NaOH при 180—190° и после выделения отгонкой с перегретым паром, получено 0,57 г I, т. пл. после перекристаллизации из п-р-а эфира 140—141° (разл.). I получен также кипячением в течение 3 час. 3 г II с 5 г расплавленного CH<sub>3</sub>COONa и 18 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и после выделения отгонкой с перегретым водяным паром, выход 0,6 г. Обработкой 0,17 г I в 20 мл горячего р-ра 1 н. NaOH 5%-ным р-ром K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, после нагревания в течение 1,5 час. на бане получали III, выход 58,8%, т. пл. 303—304° (из C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>). К 0,2357 г IV в 40 мл кипящей лед. CH<sub>3</sub>COOH добавляли 0,443 г I, образовавшийся V осаждали 4 мл HCl (к-ты), кипятя 10—15 мин., фильтровали р-р горячим и осадок промывали небольшим кол-вом CH<sub>3</sub>COOH и горячей воды. Остальные красители получали аналогично. Н. С.

**72844 К. Химия красителей. Ода (染料化学. 小田良平共立出版, 250 頁, 350 圓, Кёрицу-сюппан, 1954, 250 стр., 350 иен (япон.)**

**72845 К. Об этиленазокрасителях. Сокращенный текст. Босхарт (Beitrag zur Kenntnis der Aethylenazofarbstoffe. Verkürzte Fassung. Diss. Bosshart Carlo. Lörrach-Stetten, Schall., 1954, 20 S.) (нем.)**

**72846 П. Азокрасители, их получение и применение (Colorants azoïques, leur préparation et leurs applications) [Sandoz Soc. An.] Франц. пат. 1093426, 4.05.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 168 (франц.)]**

Су-содержащие азокрасители получают сочетанием в орто-положение к оксигруппе 1 моля бис-диазотированного дианилидина с 2 молями 2-сульфоацетиламино-5-нафтол-7-сульфокислоты или, с одной стороны, с 1 молем 2-сульфоацетиламино-5-нафтол-7-сульфокислоты, а с другой — с 1 молем нафтола общей ф-лы HO(R')—C<sub>10</sub>H<sub>6-n</sub>—(SO<sub>3</sub>H)<sub>n</sub> (R' = H или NH<sub>2</sub>, NH-арил, NH-ацил или OH; n = 1, 2 или 3; присутствующие заместители R' и —SO<sub>3</sub>H связаны с нафталиновым ядром



так, чтобы орто-положение к оксигруппе было свободно для сочетания) или с 1 молем 5-окси-1,2-нафталин-7-сульфокислотой общей ф-лы (I) (R — одно- или многоядерный арил, конденсированный с азиновым ядром) с последующим образованием Si-комплекса, полученного дисазокрасителя обработкой в-вом, отдающим Si. Красители окрашивают хлопок и волокна регенерированной целлюлозы в чистые синие цвета, обладающие превосходной прочностью к свету и мыркам обработкам. Получаемые окраски могут быть еще улучшены последующей обработкой их Si-содержащими продуктами конденсации на основе дицианидида. О. С.

**72847 П. Способ получения трисазокрасителей. Бёкман, Таубе (Verfahren zur Herstellung von Trisazofarbstoffen. Böckmann Klaus, Taube Karl) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 931122, 1.08.55**

Диазотированные 1-амино-8-нафтолсульфокислоты

(преимущественно в форме О-бензолсульфокислых и О-толуолсульфокислых эфиров) сочетают с аминазо-составляющей бензольного или нафталинового ряда, сочетающейся в пара-положение к аминогруппе и могущей содержать сульфогруппы; полученное аминазо-соединение вновь диазотируют и сочетают с азосоставляющей, аналогичной указанной выше; полученное аминодисазосоединение снова диазотируют и сочетают в щел. среде с сульфокислотой 1-амино-7-нафтола или его производного, после чего группу О-бензолсульфокислого или О-толуолсульфокислого эфира удаляют путем омыления. Получаемые трисазокрасители окрашивают волокна хлопка и регенерированной целлюлозы в красновато- до зеленовато-серых тонов, обладающих хорошей вытравляемостью и светопрочностью. 319 ч. О-бензолсульфокислого эфира 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты (I) диазотируют и сочетают с 121 ч. 2,5-диметиланилина; полученный аминамоазокраситель диазотируют и сочетают со 137 ч. 2-метокси-5 метиланилина (II), аминодисазокраситель диазотируют и сочетают в содовом, содержащем пиридин р-ре с 239 ч. 1-амино-7-нафтол-3-сульфокислоты. По окончании сочетания омыляют р-ром NaOH и выделяют трисазокраситель, темно-серый порошок, растворимый в воде и окрашивающий в серый цвет. Описаны аналогичные красители (приведены диазо- и азосоставляющие и цвет выкраски красителя): а) I → нафталин-7-сульфокислота → II → 1-амино-7-нафтол-3-сульфокислота, зеленовато-серый; б) I → 1-нафталин-7-сульфокислота → II → 1-фениламино-7-нафтол-3-сульфокислота, красновато-серый. В. У.

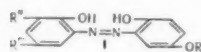
**72848 П. Способ получения тетракисазокрасителей. Флейшхауэр (Verfahren zur Herstellung von Tetra-kisazofarbstoffen. Fleischhauer Richard) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 922428, 17.01.55**

Тетракисазокрасители (I) получают сочетанием бис-диазосоединений дисазокрасителей общей ф-лы R'—N=N—R—N=N—R'' (R — остаток 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты (II), который может содержать в бензольных ядрах другие заместители; R' — остаток 1-амино-5-нафтол-7-сульфокислоты (III); R'' — остаток III или другой аминанафтолсульфокислоты, могущей сочетаться и диазотироваться) с 2 молями 1,3-диамина бензольного ряда, не содержащего групп, способствующих растворению в воде. I обладают очень хорошей вытравляемостью и пригодны для крашения волокон хлопка и вискозы в жесткой воде. 28,4 кг II диазотируют, а затем сочетают с щел. р-ром 47,8 кг III, дисазокраситель отфильтровывают, промывают слабым р-ром NaCl, размешивают в воде и диазотируют при 0°. Удаляют избыток HNO<sub>2</sub> и полученное бисдиазосоединение в содовой среде сочетают с 21,6 кг м-фенилендиамин (IV), получают I, красящий в красновато-черный цвет. При применении в качестве конечной азосоставляющей продукта р-ции 1 моля этиленхлоргидрина с 1 молем м-толуиленидиамин получают фиолетово-черный краситель, а при применении 4-метокси-1,3-фенилендиамин — менее красноватый черный краситель. Сочетают 28 кг II со смесью 16 кг и 32 кг 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислоты в щел. среде, выделяют дисазокраситель, снова бисдиазотируют его и затем сочетают с 21,6 г IV, получают нейтр. черный краситель. Получены также I следующего общего состава IV ← III (щел.) ← II → (щел.) R''' → IV (указаны R''' и цвет волокна, окрашенного красителем): 1-амино-8-нафтол-4-сульфокислота, фиолетово-черный; 2-амино-6-нафтол-8-сульфокислота, коричневатый-черный; 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислота, синевато-черный; 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислота, нейтр. черный с небольшим фиолетовым оттенком. В. У.

**72849 П. Металлизирующиеся красители — производные моноэфиров гидрохинона. Серуто (Metallizable**

dyes derived from hydroquinone mono-ethers. Seruto Joseph) [American Cyanamid Co.] Канад. пат. 513246, 31.05.55

Патентуются металлизующиеся азокрасители общей ф-лы 4-OR-2-(R'—N=N)—C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH) (R—остаток углеводорода; R'—сульфированный арил, содержащий в орто-положении к азогруппе группу, способную к образованию металл. комплексов, но не содержащий других групп, способных к образованию металл. комплексов, не связанных с азогруппой). В частности, приведены азокрасители общей ф-лы (I), а именно: Ia, R''—NO<sub>2</sub>, R'''—SO<sub>3</sub>H, и Ib, R''—SO<sub>3</sub>H, R'''—NO<sub>2</sub>, а также краситель, у которого R—алкил с 1—2 атомами С. В. У.

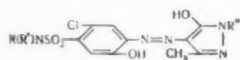


**72850 П. Способ получения хромсодержащего азокрасителя** (Verfahren zur Herstellung eines chromhaltigen Azofarbstoffen) [Sandoz A.-G.] Швейц. пат. 302155, 16.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 37, 8741 (нем.)]

2-аминофенол-4-сульфометиламид диазотируют и сочетают с 1-карбо-*н*-пропоксисамо-7-нафтолом. Полученный краситель суспендируют с аллизиновым маслом и смешивают с конц. р-ром Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, нейтрализованным NH<sub>3</sub>, кипятят 4 часа, прибавляют 30%-ный р-р NaOH и устанавливают CH<sub>3</sub>COOH pH 9—10, затем нагревают еще 2 часа, фильтруют и высаливают полученный Cr-комплекс при помощи NaCl. Получают краситель, окрашивающий шерстяные и полиамидные волокна из нейтр. ванны в серый цвет, прочный к свету и валке. В. У.

**72851 П. Хромируемые моноазокрасители и способ их получения** (Colorants monoazoiques chromatables et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Франц. пат. 1097163, 30.06.55 [Teintex, 1956, 21, № 1, 143 (франц.)]

Хромируемые моноазокрасители общей ф-лы (I) (R и R'—H, алкилы или оксалкилы, R''—фенил, который может содержать заместители, за исключением карбоксильных или сульфогрупп) окрашивают в одной ванне животные или полиамидные волокна в оранжевый цвет, переходящий при хромировании в прочный красный цвет. О. С.



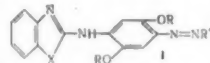
**72852 П. Способ стабилизации медьсодержащего дисазокрасителя. Скалера, Броди, Фацио** (Verfahren zum Stabilisieren eines kupferhaltigen Disazofarbstoffs. Scalera Mario, Brody Frederick, Fazio Frank) [American Cyanamid Co.] Пат. FPI 934906, 10.11.55

Су-содержащий дисазокраситель (I), получаемый сочетанием 1 моля бисдиазотированного дианизида с 2 молями 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоты и последующим омеднением, при хранении теряет свою красящую способность и изменяет свой оттенок в красновато-синий; его стабилизируют до, во время или после выделения растворимыми в воде окси- и аминополкарбонными к-тами, образующими комплексы с тяжелыми металлами. В частности, указаны: а) применение стабилизатора в кол-ве 1—10% от веса красителя; б) прибавление стабилизатора после омеднения, но перед выделением красителя из реакционной массы; в) проведение стабилизации промывкой пасты красителя в фильтпрессе р-ром стабилизатора; г) прибавление стабилизатора к суспензии выделенного красителя и д) смешение стабилизатора в сухом виде с сухим красителем. Пасту I, полученного из 600 ч. диазотированного дианизида и 1810 ч. 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоты, размешивают в 35 000 ч. воды, прибавляют 1250 об. ч. 34%-ного р-ра Na-соли N, N, N', N'-этилендиаминтетра-

уксусной к-ты, размешивают до окончания стабилизации, высаливают и затем отфильтровывают краситель. Полученный продукт испытывают на его стабильность ускоренным способом путем нагревания в трубке в присутствии O<sub>2</sub> в течение 10 дней при 80°. Стабилизированный I после этого испытания сохраняет по меньшей мере 95% исходной конц-ии, нестабилизированный — 61%; при 6-месячном хранении стабилизированный I дает лишь незначительную потерю конц-ии, нестабилизированный теряет 30% своей красящей силы, дает более тусклые и красноватые оттенки. Приведены аналогичные примеры с применением вместо Na-соли N, N, N', N'-этилендиаминтетрауксусной к-ты (II) Na<sub>2</sub>-соли нитрилтриуксусной к-ты, Na-солей этилендиамин-N-оксиптил-N, N', N'-триуксусной и этилендиамин-N, N'-ди-(оксиптил)-N, N'-диуксусной к-т. Приведены примеры стабилизации II прибавлением II как это было выше указано в пунктах «б», «в», «г» и «д». В. У.

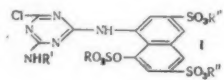
**72853 П. Ледяные красители азолового ряда. Броди, Лонг** (Ice colors of the azole series. Brody Frederick, Lang Robert S.) [American Cyanamid Co.] Пат. США 2725377, 29.11.55

Патентуются азокрасители общей ф-лы (I) (R—низший алкил; R'—остаток азосоставляющей нафталинового ряда, применяемой для ледяного крашения; X—O или S). В. У.



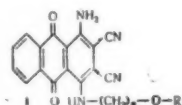
**72854 П. Азокрасители, содержащие симм-триазинное ядро. Уоллес, Рихтер** (Azo dye containing a sym-triazyl nucleus. Wallace William R., Richter Ludwig) [General Aniline and Film Corp.] Пат. США 2728761, 27.12.55

Патентуются промежуточные продукты красителей общей ф-лы (I) (R—алкил, арил или аларкил; R'—остаток, содержащий азогруппу в пара-положении к NH—группе; R''—H, ион шел, металла, NH<sub>4</sub>, алкилы или циклоалкиламмония). В. У.

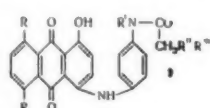


**72855 П. Антрахиноновые красители. Салвин, Адамс** (Anthraquinone dyestuffs. Salvin Victor S., Adams John R., Jr) [Celanese Corp. of America] Канад. пат. 510478, 1.03.55

Антрахиноновые красители общей ф-лы (I) (R—алкил или оксалкил; n = 1—5) получают каталитич. р-цией в водн. среде 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты с амином общей ф-лы H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O—R, а затем р-цией полученного продукта в водн. среде с цианидом шел. металла. Нагревают ~ 1 моль 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты с ~ 8 молями β-метоксиптил-амина в водн. среде в присутствии Cu-ацетата в качестве катализатора при ~ 50—95° в течение 2—8 час., выделяют полученную 1-амино-4-(β-метоксиптил-амино)-антрахинон-2-сульфокислоту, нагревают ее 3—16 час. с 8,5—17 молями NaCN в водн. среде при 65—100° и выделяют 1-амино-2,3-дициан-4-(β-метоксиптил-амино)-антрахинон. В. У.



**72856 П. Антрахиноновые красители. Хёфл, Ранда, Ренфру** (Anthraquinone dyestuffs. Hoffle Milton L., Randall David I., Renfrew Edgar E.) [General Aniline and Film Corp.] Пат. США 2723279, 8.11.55





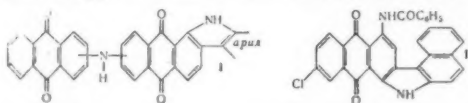
Патентуются красители общей ф-лы (I) (один R — оксигруппа, другой R — нитрогруппа; R' — H или низший алкил; R'' — O, S или N; R''' — H, ацетил, низший алкоксилалкил или низший цианалкил). В. У.

**72857 П.** Кислотные красители антрахинонового ряда и способ их получения (Colorants acides de la série anthraquinonique et leur procédé de préparation.) [J. R. Geigy Soc. An.] Франц. пат. 1086504, 14.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 173 (франц.)]

Эти красители получают р-цией антрахинонового соединения, которое имеет способные к замещению заместители в двух  $\alpha$ -положениях и которое может иметь и другие заместители, с 4-аминодифенилтиоэфиром, которые могут быть замещены другими неионогенными группами; полученные соединения бис-(*п*-фенилмеркаптофениламино)-антрахинона сульфировать. В качестве антрахиноновых соединений можно указать 1,4-дихлор-, 1,5-дихлор-, 1,8-дихлор- или 1,4-дигромантрахинон и т. д., в качестве аминосоединений — 4-амино- или 4-амино-2-хлор- или 4-амино-2-бромдифенилсульфиды и т. д. Полученные красители окрашивают природные и синтетич. волокна, как шерсть, шелк, нейлон, перлон, в фиолетово-красные, фиолетовые или зеленые цвета, прочные к мокрым обработкам. О. С.

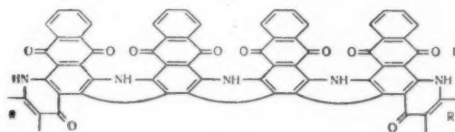
**72858 П.** Способ получения кубовых красителей. Миг (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Mieg Walter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 909385, 15.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2786 (нем.)]

Антрахиновые кубовые красители общей ф-лы (I), между антрахиновыми ядрами которых не происходит образования карбазолового цикла, а оба антрахиновых остатка содержат ациламиногруппы, в особенности бензоиламиногруппы в  $\alpha$ -положении, получают конденсацией  $\alpha$ -арилдиантрахинонкарбазола, у антрахинового остатка которого содержится галонд или аминогруппа, с другим амино- или галондиантрахиновым



остатком, содержащим ациламиногруппу в  $\alpha$ -положении, и в полученном диантримиде замыкают карбазоловый цикл. Красители при крашении по различным методам дают интенсивные, очень светопрочные, бордо, темно-фиолетовые, оливковые и коричневые тона, а также могут применяться для высокотемпературного крашения. Антримид из карбазолов, полученных по герм. пат. 288824, из 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона (II) и 1-бензоиламино-4-толуидо-5-хлорантрахинона окрашивает хлопок из красно-коричневого куба в очень прочный синевато-серый цвет. 1,2'-диантримид из II и соединения ф-лы (III) окрашивает хлопок из винно-красного куба в темно-фиолетовый цвет; причем из горячего куба сильнее, чем из холодного. В. У.

**72859 П.** Кубовые красители типа полиантримидов. Зуттер (Polyanthrimide vat dyestuffs. Sutter Paul) [Ciba Ltd.] Пат. США 2725530, 1.11.55



Патентуются антрахиновые кубовые красители общей ф-лы (I) (R — *о*-фенилен, хлор-*о*-фенилен, дихлор-*о*-фенилен или 1,2-нафтилен, причем оба R идентичны). В. У.

**72860 П.** Способ получения кобальт-фталоцианинов. Бинерт, Бауман, Фольман (Verfahren zur Herstellung von Kobaltphthalocyaninen. Bienert Berthold, Baumann Fritz, Vollmann Heinrich) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.] Пат. ФРГ, 935567, 24.11.55.

Со-фталоцианины, содержащие алкилмеркаптогруппы, получают р-цией алкилмеркаптофталевых к-т или их производных, пригодных для превращения во фталоцианины, а также их смесей или смесей с *о*-ариленди-карбоновыми к-тами или их производными, пригодными для превращения во фталоцианины, замещ. гидрофильными группами, способствующими повышению растворимости получаемых красителей в кубе. Эти красители, содержащие алкилмеркаптогруппы, очень легко восстанавливаются в шел. или аммиачной среде в гидросульфитном кубе до соответствующих лейко соединений, окрашивающих волокна хлопка в интенсивные ярко-зеленые тона; присутствие же небольшого кол-ва гидрофильных групп облегчает образование легко растворимого лейко соединения. Смесь из 77,2 ч. 4-метилмеркаптофталимида (I), 72 ч. мочевины (II), 13 ч. безводн.  $\text{COCl}_2$ , 3 ч.  $\text{NH}_4$ -молибдата (III), 200 ч. *о*-толуолсульфамида и 200 ч. *п*-толуолсульфамида постепенно вносят при размешивании в котел, нагретый до 180—185°, медленно нагревают до 200—205° и поддерживают эту т-ру в течение 15—16 час., постепенно прибавляя еще 72 ч. II. Плав охлаждают до 115° и постепенно разбавляют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , полученный 4,4',4'',4'''-тетраметилмеркапто-Со-фталоцианин отфильтровывают и промывают  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Для дальнейшей очистки его кипятят с разб. HCl или разб. NaOH и (или) извлекают лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Аналогичный, но легко переходящий в куб. ярко-зеленый краситель получают, применяя, вместо 77,2 ч. I, в качестве исходного продукта, 76,3 ч. I и 1 ч. 4-дисульфида фталевой к-ты (или тримеллитовой к-ты или 4-сульфоталевой к-ты, а также сульфамидного производного последней). 23,8 ч. 4-этилмеркаптофталимида, 22,5 ч. 4-метоксифталевой к-ты (или 22 ч. 4-этоксифталимида), 10,8 ч. 83%-ного  $\text{CoSO}_4$ , 6,8 ч.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 83,4 ч. II, 1 ч. III и 110 ч. нитробензола нагревают при размешивании при 180—185° в течение 11—12 час., по охлаждении до ~ 80—100° разбавляют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , фильтруют и промывают  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Полученный с хорошим выходом (в виде пасты из конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) кубовый краситель окрашивает растительные волокна из оливкового куба в синевато-зеленый цвет с хорошей прочностью к мокрым обработкам и очень хорошей прочностью к свету. Аналогично получают красители с применением в качестве исходных продуктов: 22,1 ч. I и 23,3 ч. 4-метоксифталимида или 33,15 ч. I и 10,15 ч. 4-метоксифталимида. В. У.

См. также: Азокрасители: анализ 72079, р-ция азосочетания 71200. Комплексные соединения с Cu 71391. Индигоидные красители 70974, 70977.

## КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**72861.** Свойства цианэтилированного хлопка и опытная установка для его производства. Комптон, Мартин, Уорд, Барбер (Pilot plant production and properties of cyanoethylated cotton. Compton Jack, Martin W. H., Word B. H., Jr, Barber Richard P.), Text. Res. J., 1955, 25, № 1, 58—75 (англ.)

Устойчивость хлопкового волокна к механич., хим. и бактериол. воздействиям может быть повышена

путем обработки его акрилонитрилом (I). Опыты по обработке хлопка I производили на машине для крашения пряжи в паковках. Пряжу предварительно замачивали разб. р-ром NaOH (1,5%-ным), отжимали на центрифуге, обрабатывали р-ром I при 55° в течение 1 часа, после чего промывали водой, нейтрализовали к-той, снова промывали и сушили теплым воздухом. Обработанный хлопок содержал ~ 4% азота. Проверена возможность обработки I предварительно оплоскованной разб. р-ром NaOH ткани в нескольких последовательно расположенных ваннах с отжимными роликами. За 2—3 мин. пребывания в р-ре I при 71—72° содержание азота в хлопке достигает 2—3%. Свойства цианэтилированного хлопка (X) по сравнению с необработанным изменяются следующим образом: кондиционная влажность становится на 2,5% ниже; крепость и удлинение одиночного волокна не изменяются; диаметр канала волокна увеличивается; при содержании азота 3% и более ЦХ практически не разрушается микроорганизмами; сопротивление разрушению от нагревания значительно больше (потери крепости 20% против 65%); разрушение от действия разб. минер. к-т гораздо меньше; сопротивление истиранию, в частности при стирке, значительно возрастает; сорбция красителей всех классов увеличивается. При содержании азота 1,5% для достижения той же интенсивности окраски требуется на 30—60% меньше красителя. Прочность окрасок к свету для большинства красителей остается той же, для некоторых — несколько снижается. Прочность окрасок к мокрым обработкам, сухому и мокрому трению не изменяется. Повышение содержания азота в ЦХ уменьшает его сродство к прямым и увеличивает сродство к кислотным и ацетатным красителям. Так как I токсичен, требуются особые меры предосторожности для работы с ним.

З. П.

**72862. Взаимодействие хлопка с β-пропиолактоном в присутствии органических растворителей. Часть II. Сырой хлопок. Дол, Рейнхардт, Рид** (The reaction of cotton with β-propiolactone in the presence of organic solvents Part II: Raw Cotton. Daul George C., Reinhardt Robert M., Reid J. David), Text. Res. J., 1954, 24, № 8, 744—747 (англ.)

Изучено влияние примесей, содержащихся в сыром хлопке (I), на его р-цию с 10%-ным р-ром β-пропиолактона (II) в ксилоле (25-кратное кол-во к весу хлопка). Определялся привес волокна после обработки II и последующей экстракции ацетоном для удаления несвязанного полимера. Предварительная мерсеризация I без натяжения с последующими кислоткой и промывкой снижает привес волокна при обработке II, что следует объяснить удалением каталитически действующих в-в при промывках, сопровождающих мерсеризацию, и внутренними натяжениями в мерсеризованном волокне. Крученые нити также показывают сильное снижение привеса по сравнению с чесальной лентой. Очистка I этаноламином (III) удаляет каталитически действующие примеси и потому снижает привес. Удаление восков путем экстракции I ацетоном (IV) увеличивает привес, так что в дальнейшем изучались образцы, очищенные IV. Привес при обработке I р-ром II в течение часа составил: сырой I 108,6%; I, экстрагированный IV, 129,6%; I, экстрагированный III, 42,5%; мерсеризованный I 24,2%. За 30—60 мин. р-ция I с II практически заканчивается. Привес пропорционален конц-ии II в р-ре и при ее повышении с 5 до 30% возрастает с 28,7% до 224,5%. Предварительное активирование I уксусной к-той снижает привес при 5—15-минутных обработках, но повышает его при более долгих обработках р-ром II. Предварительное удаление золь I водой снижает привес. Р-р полимера II практически не реагирует с I и почти весь привес волокна в случае

обработок I полимером II удаляется ацетоном. Часть I, см. РЖХим, 1956, 7902.

В. Ш.

**72863. Облагораживание волокна рами. Маршан** (Les traitements d'ennoblissement de la ramie. Marchand Jacques), Ind. text., 1955, № 825, 617—619 (франц.)

Обзор свойств волокна рами и способов его облагораживания, включающих подготовку, отбеливание и крашение.

О. С.

**72864. Исследование шерстяного жира: методы его определения в присутствии замасливателей. Ширле, Аллабер, Джаноло** (Contribution à l'étude des graisses de laine. Recherche d'une méthode d'identification à côté de produits d'ensimage. Schirle C., Allabert C. m-me, Gianola G.), Bull. Inst. text. France, 1955, № 52, 41—52 (франц.; рез. англ.)

Для определения кол-ва природного шерстяного жира наряду с маслами, введенными при замасливании шерсти в процессе ее текстильной переработки, было предложено измерять кол-во холестерина в смеси жиров. Однако, изохолестерин шерстяного жира на воздухе частично окисляется и точное определение природного жира в смеси жировых в-в оказывается невозможным. Все же кол-во шерстяного жира можно оценить, принимая кол-во холестерина в природном жире равным 10—12%. Предложен метод колориметрич. определения холестерина в смеси серной к-ты и уксусного ангидрида (первоначальная фиолетовая окраска превращается в зеленую, стойкую в течение 30—60 мин.). В тех же условиях изохолестерин дает желтую окраску. Приведены данные о содержании холестерина и изохолестерина в различных видах шерсти. Показано, что в течение 7 месяцев при хранении шерсти на воздухе содержание изохолестерина снижается с 11 до 8%. Холестерин более прочен, но и его содержание снижается с 19,5 до 17,5. При хранении шерсти в запаянных трубках содержание холестерина и изохолестерина в шерсти не изменяется.

А. П.

**72865. Достижения в отделке хлопчатобумажных изделий. I. Промывка, крашение, мерсеризация. II. Промывка и белизнение. Непрерывные методы крашения. Отделка. Болджани** (Cotton finishing developments. I. Technical progress in scouring and dyeing in the form of fibre, sliver and yarn: mercerizing yarns. II. Scouring and bleaching developments. Continuous dyeing system. Progress of permanent finishes. Boldgiani. Alessandro), Dyer, 1954, 111, № 12, 877—883; № 13, 955—961 (англ.)

См. также РЖХим, 1955, 50261.

**72866. Перекисная отбелка хлопчатобумажных и льняных тканей. Гершов М. И., Амплеев В. М., Кобелев А. П.**, Текстильная пром-сть, 1955, № 10, 42—43

Описан опыт перекисной отбелики тканей на Рижском комбинате «Большевичка». Перекисное белизнение на жгутовых барках экономически оправдывается только для наиболее трудоемких тканей. Для тканей массового ассортимента (мадеполам, бязь) при перекисной варке в открытых варочных котлах получается неравномерная отбелка. Варка в закрытой системе под давлением (2,7 ат) оказалась очень эффективной. Длительность цикла 7—8 час. против 35—40 час. при старом способе перекисной отбелики. Приведен состав растворов, рекомендуемых для перекисной варки тканей по предлагаемому способу.

З. П.

**72867. Определение хлораминов в целлюлозных материалах. Слезак, Андел** (Stanovení chloraminů na celulových materiálech. Slezák Josef, Anđel Otakar), Textil, 1955, 10, № 2, 55—56 (чеш.)

Качественно хлорамины на хлопковом и льняном волокне определяются следующим образом: после об-

работки р-ром  $H_2O_2$  навеску волокна (0,1—0,2 г) замачивают в 10 мл дистилл. воды, подкисляют воду 2—3 каплями  $CH_3COOH$  (60%-ной) и добавляют 10 мл  $KJ$  (1%-ного) и 0,5 мл 1%-ного р-ра крахмала. Синевато-фиолетовое окрашивание указывает на наличие активного хлора (из хлораминов). Параллельно с анализом на хлорамины проводят также слепой опыт и опыт без обработки образца р-ром  $H_2O_2$ , причем определяется общее кол-во активного связанного хлора. Начало см. РЖХим, 1956, 69615.

**72868. Методика расчета баланса щелочи при мерсеризации пряжи.** Котляр А. М., Легкая пром-сть, 1955, № 11, 24—25

Изложена методика приближенного расчета баланса щелочи, основанная на вычислении объема  $V_m$  и конц-ии  $a_m$  щелочи, которую надо добавлять каждую минуту к первоначальному объему  $V_1$  (с конц-ией  $a_1$ ) для возобновления рабочего цикла мерсеризации,  $V_m = V_1(a_1 - a_2)/(a_m - a_2)$  и  $a_m = a_2 + K_n(a_1 - a_2)$ , где  $a_2$  — конц-ия щелочи в р-ре к концу первого цикла и  $K_n$  — коэффициент подкрепления р-ра (т. е. отношение  $V_1/V_m$ ).

Л. Б.

**72869. О повышенных требованиях к квалификации красильщика** (Über die hohen Ansprüche an den Färber. Т. Р.), Textil-Praxis, 1955, 10, № 6, 525—526 (нем.)

Обсуждаются указанные требования в связи с увеличением кол-ва материалов из искусств. и синтетич. волокон.

Л. Б.

**72870. Применение метода интеграции в крашении при высоких температурах.** Дрейверс (Application of a method of integration in dyeing at high temperatures. Maintaining lowest possible dyestuff concentration. Drijvers L.), Dyer, 1955, 113, № 9, 695, 697, 699, 701 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 10850.

**72871. Специальные процессы отделки тканей.** Холл (Specialised finishing processes. Hall A. J.), S. Afric. Text., 1953, 2, № 10, 45, 47, 49, 51, 53, 54, 59 (англ.)

Обзор методов повышения прочности окрасок различными красителями к свету, мокрым обработкам и трению на хлопке и вискозном волокне и к дымовым газам на ацетатном шелке.

З. П.

**72872. Новые усовершенствования в крашении и апретировании полихлорвиниловых волокон.** Гор (Les progrès récents dans la teinture et l'apprêt des fibres en chlorure de polyvinyle. Gord M. Louis), Textil. Rundschau, 1954, 9, № 2, 70—76 (франц.)

См. РЖХим, 1955, 41407

**72873. Обрабатываемые медью прямые красители и их применение.** Дизеран (Les colorants substantifs cuivrables et leurs application. Diserens P.), Teintex, 1953, 18, № 12, 769, 771, 772, 775, 777 (франц.)

Описано применение прямых красителей, обрабатываемых медью, в печатании. Указаны преимущества и недостатки этих красителей. Для достижения ровноты окрасок на больших поверхностях необходимо применять в качестве загустителя исключительно трагант. Для улучшения фиксации и повышения интенсивности вводят  $Na_2HPO_4$ , а для предотвращения восстановления красителя — хлорат натрия или лудигол ( $Na$ -соль м-нитробензолсульфокислоты). Проявление после запаривания производят  $CuSO_4$  или различными медьсодержащими препаратами. После проявления необходимо удалить следы меди во избежание образования при последующей мыловке медного мыла, загрязняющего бель. Возможны комбинации с красителями других классов: с яркими прямыми красителями, с некоторыми яркими хромирующимися красителями,

с кубовыми красителями и кубозолями. Крашение упрочняемыми медью красителями проводят обычным для прямых красителей способом. По «копрантинному» способу красят прямыми красителями до истощения ванны, затем в нее малыми порциями добавляют соли меди. Начало см. РЖХим, 1956, 14035.

О. С.

**72874. Крашение нейлона кампешевым экстрактом.** Ньюсом (The dyeing of nylon with logwood. Newsome O.), Text. J. Australia, 1955, 30, № 4, 503—506 (англ.)

Для крашения нейлона в черный цвет рекомендуется применение кампешевого экстракта с последующей обработкой окислителем. Глубокий черный цвет получается при применении 5,5—6% (от веса волокна) гематина кристаллич. NAD, при pH ванны 4—6, времени крашения 45—60 мин. и т-ре 80—95°. Хромирование производится р-ром бихромата калия или натрия (3,5—4% от веса нейлона) при 90° в течение 30 мин. или при 80°—60 мин., начальная т-ра обработки 50°; после хромирования промывка при 70—80° с добавлением 2 г/л кальцинированной соды. Смесь нейлона с ацетиленолозой окрашивают при т-ре не выше 80° методом последующего хромирования. Смесь шерсти с нейлоном, содержащую не более чем 15—20% нейлона, окрашивают гематином кристаллич. ZA с предварительным хромированием (1,5% бихромата и 2—3% муравьиной к-ты 85%-ной).

Л. С.

**72875. Практические указания по крашению полиакрилонитриловых волокон.** Фальдик (Praktische Hinweise über die Färberei der Polyacrylnitrilfaser. Faldik Hubert), Textil-Praxis, 1955, 10, № 8, 828—833 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны свойства полиакрилонитриловых волокон (ПВ). Их можно красить дисперсными красителями (К) в светлые и средние тона, вводя в ванну эмульгирующие в-ва и начиная крашение при 40—50°, а затем в течение 1—1,5 час. — при кипении. Основные К хорошо поглощаются ПВ при pH не выше 7 (в присутствии  $CH_3COOH$  и ненюного эмульгатора) и дают светопрозрачные окраски. Начинают крашение при 50—70°, а затем ведут его при кипении. Лучший метод крашения ПВ — крашение кислотными К в присутствии Су+ионов. Рецепт: при 50° жесткость воды нейтрализуют серной к-той, доводя pH до 4—4,5 и вводят  $CuSO_4$ , а через 5 мин. половину требуемого кол-ва восстановителя D (II) фирмы Байер. Через 5 мин. вводят К, еще через 10 мин. нагревают до 75° и вводят вторую половину I, а затем, выждав 20 мин., нагревают до кипения и красят 1—1,5 часа; pH должно быть от 2 до 3. Хлорсодержащих в-в в ванне не должно быть, так как Cl-ионы раздушают окраски. Бедные хлором К фирмы Байер обозначаются как «тип 8011». Вместо I можно применять сульфат гидроксилamina в кол-ве 40% от веса  $CuSO_4$ . При крашении в глубокие тона в ванну вводят также фенол, 2- или 4-фенилфенол или резорцин, которые однако несколько снижают светопрозрачность окрасок. При 110—125° можно красить без их помощи и заменять восстановители на  $NaHSO_3$  и глиоксаль (каждый по 25% к весу  $CuSO_4$ ). Смеси ПВ с шерстью и полиамидными волокнами можно красить основными и кислотными К в одной ванне, окрашивая сначала кислотным, а после его выбирания, основными К. Смеси ПВ с хлопком красят однованным способом дисперсными и прямыми К или двухванным способом основными и прямыми К. После крашения обязательна антистатич. обработка.

В. Ш.

**72876. Крашение тканей из дакрона с шерстью при высокой температуре.** (Dacron-wool now dyed at high temperatures.—), Mod. Text. Mag., 1955, 36, № 1, 43, 88 (англ.)

Фирмой Дюпон разработан способ крашения смешанных тканей из шерсти и волокна дакрон при по-



вышенных т-рах. Для предупреждения разрушения шерсти при высокой т-ре в красильную ванну добавляется  $\text{CH}_2\text{O}$ , увеличивающий также яркость оттенка волокон дакрон. Наилучшую защиту шерсти обеспечивает рН ванны от 4,0 до 5,5. В красильную ванну при 50° вводят красители для волокна дакрон и для шерсти, диспергированные в воде, неионогенное моющее средство (0,5—1,0%) и 3% 70%-ной гликолевой к-ты для получения рН 4,0; ванну нагревают до 100° (при открытой крышке), вводят 3 г/л  $\text{CH}_2\text{O}$  (37%-ного) и нагревают до 120°; крашение продолжается 1½ часа; затем жидкость сливают, ткань промывают, обрабатывают 0,5% (от веса ткани) препарата энергетик S при 70° в течение 15 мин. и промывают. В. З.

**72877. Забуферивание провильных ванн в крашении с применением азотолов. Гросс** (Die Pufferung der Entwicklungsbäder in der Naphtol AS-Färberei. Gross Paul H.), Textil-Praxis, 1955, 10, № 5, 486—489 (нем.)

Реакция азосочетания для получения успешных результатов требует совершенно определенных значений рН, что вынуждает забуферивать р-ры составляющих. Коричневые азотолы как AS-LB, AS-KN и AS-BT требуют среды, близкой к нейтральной, а черные AS-SG, AS-SR и желтые AS-G, AS-LG, AS-L3G, AS-L4G, AS-AG и AS-JRG нуждаются в более кислой среде. В указанных целях к диазотируемому основанию добавляют нейтрализующие средства, как  $\text{NaHCO}_3$ , забуферивающие средства, как ацетат и формиат натрия,  $\text{ZnO}$ , основные сернокислые соли алюминия и т. д. или к-ты, как уксусная, муравьиная и т. д. При разработке рецептуры следует измерять рН среды. Установлено, что для получения рН ~ 7 можно добавлять фосфат натрия, а в случае необходимости более кислых сред (рН ~ 5) — ацетат натрия, дающий в р-ре ацетатный буфер. В случае применения  $\text{NaHCO}_3$ , вместо  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , оттенки не получаются столь чистыми. В. Ш.

**72878. Новые возможности применения нафтоловых красителей для холодного крашения. Францош** (A naftolátnyomás alkalmazásának újabb lehetőségei. Franzoso Richard), Magyar textiltechn., 1954, № 6, 218—219 (венг.)

**72879. Предварительное исследование процесса крашения цианэтилированного хлопка. Фордемуолт, Курц** (A preliminary study of the dyeing of cyanoethylated cotton. Fordemwalt F., Kourtz R. E.), Text. Res. J., 1955, 25, № 1, 84—99 (англ.)

Разработана красильная проба для различения волокон с разной степенью цианэтилирования (с разным содержанием азота). Степень модификации волокна устанавливается крашением смесью двух прямых красителей: калкомина синего DR и калкомина алого 3В. Цианэтилированный хлопок (ЦХ) (с содержанием 5% и выше N) окрашивается в красный цвет, исходный хлопок — в синий, на волокне промежуточных стадий обработки образуются переходные оттенки. Исследования на окрашиваемость ЦХ кубовыми, прямыми, сернистыми, кислотными, основными, металлсодержащими, нерастворимыми азокрасителями и кубосолями. ЦХ обнаруживает большую или меньшую степень сродства ко всем перечисленным классам красителей. Кубовые красители дают на ЦХ более интенсивные оттенки, чем на хлопке, с сохранением обычной прочности. Обработка в щел. ваннах ведет к потере 0,4—0,6% N; повышение т-ры увеличивает потерю. Аналогично действие сернистых красильных ванн; остальные виды красителей не вызывают потери азота. Светопрочность прямых и сернистых красителей на ЦХ ниже, чем на хлопке, но в ряде случаев повышается при последующей обработке сульфатом Си. Прочность нерастворимых азокрасителей одинакова для обоих видов волокон. Основные красители окрашивают ЦХ интенсивнее,

чем хлопок, прочность сохраняется. ЦХ удовлетворительно окрашивается кислотными красителями. Металлсодержащие и хромирующие красители закрашивают ЦХ слабее, чем шерсть. Приведены рецептуры лабораторного крашения красителями разных классов. Л. Б.

**72880. Проблемы крашения и аппретирования синтетических волокон. Витвер, Штерн, Дюриг** (Probleme in der Färberei und Ausrüstung synthetischer Fasern. Wittwer R., Stern H., Dürig G.), Textil-Praxis, 1955, 10, № 8, 817—819 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При крашении эластичных извитых полиамидных волокон, особенно важных в произ-ве мужских носков, требуется прочность и яркость окрасок, что побуждает заменять дисперсные красители (К) более прочными. Кроме кислотных применяют неоново- и цибаляновые К, особенно применимые при высокотемпературном крашении. Металлсодержащие комплексные К (напр., цибаляновые) позволяют красить шерсть и полиамидное волокно одновременно, но при слабых окрасках последнее окрашивается сильнее, почему шерсть приходится подвешивать хромирующимися К. Полиэфирные волокна (дакрон, тергал, терлен и др.) красят главным образом дисперсными К, причем для темных окрасок приходится применять интенсификаторы-носители (напр., 2-фенилфенол), снижающие светопрочность окрасок. Обойтись без носителей позволяет высокотемпературное крашение. Полиакрилонитриловые волокна (крилор, дралон, орлон, PAN и т. д.) красят преимущественно дисперсными, основными и, в присутствии  $\text{Cu}^{++}$ -ионов, кислотными К. Основные К дают прочные окраски и позволяют красить различные смеси волокон (даны рецепты). Высокие прочности окрасок получают цибаляновыми К. Ацетатное волокно по способу Pad-Stearn-Verfahren плюсуют дисперсными К при 50—55° и обрабатывают паром при 104°, а по способу Pad-Roll-Verfahren после плюсования долгое время фиксируют в атмосфере пара. Для промывки синтетич. волокон хорош ультрафон JF, а для удаления с них масел особенно ультрафон JFN. Бельение производят хлоритом, надуксусной к-той или перманганатом, после чего обрабатывают оптич. белителями марок увитекс (фирмы Ciba). Смягчение производят сапонами (фирмы Ciba). Маслянистошелковистое покрытие (дан рецепт) можно получить в красильной ванне. Матовость придают уроматом II, а против обрывности плюсуют диоктиланом С и сушат, что одновременно придает водоотталкивающие свойства. Для придания плотности наощупь используют виватекс А. В. Ш.

**72881. Современное состояние крашения полиакрилонитриловых волокон. Хаппе** (Der heutige Stand der Entwicklung des Färbens von Polyacrylnitrilfasern. Happe Wilhelm), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1954, 32, № 5, 299—303 (нем.)

Обзор патентов. Библ. 15 назв. О. С.

**72882. Крашение полиэфирных волокон «латил»-красителями. Коллер** (Das Färben von Polyesterfasern mit «Latyl»-Farbstoffen. Koller E.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, 9, № 9, 459—465 (нем.)

«Латил»-красители — дисперсные красители, дающие на полиэфирных волокнах (филаментарном и штапельном) окраски высокой прочности к свету, мокрым обработкам, поту, трению и глажению. Приведены рецептуры и способы крашения полиэфирных волокон с применением «латил»-красителей: при атмосферном давлении с в-вами, способствующими набуханию волокна, под давлением без этих в-в, по термозоль-способу. Рекомендуется применение ряда поверхностноактивных в-в, кроме средств, вызывающих набухание волокна. Даны примеры крашения смешанных волокон: дакрон — шерсть, дакрон — нейлон — ацетатный шелк, дакрон — вискозное волокно. З. П.

72883. Изучение крашения и отделки винилоновых тканей. III. Глубокое прокрашивание под давлением.

IV. Влияние давления и температуры на крашение винилона под давлением. Ямада, Кавахара. V. Микроскопическое изучение окрашенного винилона. Ямада (ダイニロンの染色仕上に関する研究. 第3報. 加圧による濃染現象について. 第4報. 加圧濃染現象における壓力及び加圧時温度の影響について. 山田節三・川原俊助. 第5報. 加圧濃染纖維の顯微鏡による觀察. 山田節三), 纖維學會誌, Сэнгэ гаккайси, J. Soc. Text. and cellulose Ind., Japan., 1953, 9, № 4, 186—189; № 8, 421—424; № 10, 523—529 (япон.; рез. англ.)

III. Показано, что винилон прокрашивается глубже под давлением, чем без давления, красителями следующих групп: прямыми, сернистыми, кислотными, протравными для шерсти, основными и кубовыми. Этот эффект не наблюдается для нерастворимых азокрасителей, полученных на волокне по спец. способу крашения, применяемому для ацетатного волокна, и для красителей для ацетатного шелка.

IV. Изучение зависимости интенсивности окраски винилона при крашении под давлением от величин давления и т-ры показало, что интенсивность окраски увеличивается с повышением давления в котле до 2000 кг/см<sup>2</sup> и с повышением т-ры до 170°.

V. Микроскопич. исследования винилона, окрашенного под давлением в глубокие тона, показали, что винилон под давлением становится гладким и почти прозрачным; при крашении прозрачная часть окрашивается глубже; в поперечном разрезе прессованного винилона становится почти невидной его «губкообразная» структура; под давлением винилон окрашивается ровно красителями, которые при обычных способах крашения окрашивают его неровно.

3. П. 72884. Отделка пряжи и тканей из смесей волокон. Хелмус (Finishing of blended yarns and fabrics. Helmus Weldon G.), Canad. Text. J., 1954, 71, № 14, 59—63 (англ.)

В связи с трудностями, возникающими при крашении и отделке изделий из смесей волокон, рассмотрены вопросы крашения и отделки найлона, орлона, дакрона, акрилана, дайнея, викара и изделий, содержащих эти волокна наряду с другими.

Н. С. 72885. Эфироселлюлозные загустители печатных красок. Шихер М. Г., Рыбкина Л. А., Горшков П. В. (印花色漿中的纖維素烴類染料. 希海華爾 М. Г., 雷白基 鄒 Л. А., 高爾捷柯夫 П. В.), 中國紡織. Чжунго фанчжи, 1955, № 21, 42—45 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 26873.

72886. Печатание протравными красителями по хромовой протраве хлопчатобумажных тканей с кратковременным запариванием в зрельнике. Грибоедов Д. Н., Предтеченская И. А., Покровская Г. А., Тр. Ленингр. текстильного ин-та, 1954, № 5, 177—187

Разработана рецептура печатания протравными красителями (ализарином синим, хромцитронином и ализарином) совместно с нерастворимыми азокрасителями с кратковременным запариванием в зрельнике. Одновременным введением в печатную краску  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и дициандиамид до pH 4—4,5 достигаются вполне удовлетворительные по интенсивности и прочности окраски. Прочности полученных окрасок к мыльному р-ру составляют для хромцитрониона и ализарина синего 4/5, для ализарина 4/4 балла; прочности к свету (без обработки и с обработкой ДЦМ) для этих красителей: 2 и 4, 1 и 2, 3 и 4 баллов соответственно. Указанная обработка ДЦМ применима для хлопчатобумажных, но не для штапельных тканей, так как в последнем случае портит внешний вид полотна.

В. У. 72887. Фиксация дисперсных красителей при печатании по полиэфирам тканям. Цейдлер (Erfahrung-

gen und Probleme bei der Farbstoff-Fixierung von mit Dispersionsfarbstoffen bedruckten Polyester-Geweben. Zeidler R.), Textil-Praxis, 1955, 10, № 8, 820—824 (нем.; рез. англ., исп.)

Интенсификаторы-носители (ИН), т. е. в-ва, облегчающие проникновение дисперсных красителей (ДК) внутрь плотной структуры полиэфиного волокна (ПЭВ), позволяют получать яркие тона. Их действие не связано с тем, что они вызывают набухание волокна, так как фенол, растворяющий ПЭВ, не имеет свойств ИН, которыми обладает бензойная к-та, не растворяющая ПЭВ. Вероятно они, проникая в ПЭВ, увеличивают внутреннюю поверхность между пучками макромолекул и тем ускоряют окрашивание эфирорастворимыми ДК. С хим. стороны ИН характеризуются наличием слабополярных групп (напр., этокси) и проявляют некоторую избирательность по отношению к ДК. ИН должны быть эффективны в крашении, нетоксичны, легко удаляться с волокна, не иметь запаха и легко измельчаться. 2-фенилфенол менее активен, чем 4-фенилфенол, но последний труднее удаляется с волокна при завершающих щел. обработках. Спиртовой р-р ИН можно вводить прямо в печатную краску. Кроме ДК и ИН в печатную краску вводят эмульгаторы и загустители, предпочтительно содержащие мало твердых частиц. Кол-во ИН в печатной краске должно быть больше, чем в краске для крашения, так как они частично сублимируются при запаривании. Запаривание под давлением улучшает и ускоряет фиксацию ДК, но долгое запаривание вызывает сублимацию их с ткани. Оптимальные продолжительности запаривания при избыточных давлениях в 0,2, 0,5, 1,0 и 1,5 атм равны для целлюлозных ДК соответственно 30, 30, 15 и 8 мин. По способу «термозоль» просушенную напечатанную ткань подвергают действию сухого тепла (ИК-лучи, перегретый пар и т. д.). Оптимальные т-ры 185—195°, так как при более высоких т-рах некоторые ДК летучи. Оптимальные продолжительности при 180 и 190° равны 8 мин. и 3 мин.; ИН в этом случае необязательны. Этот метод допускает непрерывную работу и применение кубовых красителей.

В. Ш.

72888. Печатание и плюсование тканей из полиакрилонитрилового волокна по методу «Сандокрил». Флюгель, Дюрст, Мецгер (Das Drucken und Foulardieren von Polyacrylnitrilfasern nach dem Sandoxyldruckverfahren. Flügel W., Dürst A., Metzger E.), Textil-Rundschau, 1955, 10, № 4, 172—175 (нем.)

При крашении полиакрилонитриловых волокон по методу «Сандокрил» ион  $\text{Cu}^{2+}$ , связывающий краситель с волокном, образуется за счет взаимодействия металл. меди с ионом  $\text{Cu}^{2+}$ . При применении металл. меди возможно засорение гравюры (или сит) и загрязнение набивки медным порошком. Рекомендуется применять закись меди в высокодисперсной форме, которая при запаривании и действии к-ты распадается на металл. медь и ион  $\text{Cu}^{2+}$ , а последние, взаимодействуя, образуют ион  $\text{Cu}^{+}$ . Связывание иона волокном выводит его из сферы р-ции и делает возможным дальнейшее ее течение. Для создания кислой среды при запаривании в печатную краску добавляют фосфат, сульфат или тартрат аммония, иногда молочную или разб. серную к-ту. Фиксирование красителя происходит при запаривании в течение 15 мин. при нормальном и 15 мин. при избыточном давлении пара (0,5 атм). Применяемый при плюсовании красильный р-р представляет собою сильно разб. печатную краску. Для печатания и плюсования по методу «сандокрил» применяются некоторые кислотные антрахиноновые красители (11 марок), дающие весьма прочные окраски.

Н. А.

72889. Повреждения волокна при вытравном печатании тканей. Рат, Рау (Faserschädigungen beim Atz-

druck. Rath H., Rau J.), Melland-Textilber., 1954, 35, № 10, 1125—1130 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследованы факторы, обуславливающие повреждение тканей из вискозного шелка и штапельного волокна при печатании ронгалитных вытравок: т-ра воздуха и длительность хранения до запаривания, относительная влажность воздуха, длительность запаривания, конц-ия ронгалита, влияние буферных в-в. Установлено, что при хранении напечатанных тканей до запаривания при повышенной т-ре (40—80°) и влажности (90%) ронгалит частично разлагается с образованием на волокне кислых продуктов распада; выше 80° образуются щел. продукты. Для предохранения волокна от разрушения рекомендуется в случае нейтр. вытравок добавка в вытравной состав смеси антиоксиданта и буфера (напр., 100 г сустинола FS и 100 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  или 100 г пирокатехина и 100 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  на 1 кг вытравного состава), в случае щел. вытравок — добавка только антиоксидантов. Напечатанные ткани не должны долго лежать до или после запаривания. Т-ра и влажность товара и окружающей атмосферы до запаривания должны быть невысокими; рекомендуется обдувка горячим воздухом. Паровая среда зрелника не должна содержать кислорода.

Л. Б.

72890. Развитие способов отделки текстильных материалов. Трёлтцш (Über Entwicklungen in der Textilveredlung. Tröltzsch G.), Z. ges. Textilind., 1954, 56, № 12, 737—741 (нем.)

Обзор.

З. П.

72891. Изучение процесса отделки целлюлозных тканей смолами. II. Обработка ткани формальдегидом в присутствии органических и неорганических кислот. Мацудзак, Янаса (纖維素系織物の樹脂加工に関する研究. 第2報. 無機及び有機酸を觸媒に使用したFormaldehyde處理. 松崎清一郎, 柳瀬敏郎, 纖維學會誌. Сэнти гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose, Ind., Japan, 1954, 10, № 4, 180—185 (япон.; рез. англ.)

Исследовалась обработка ткани  $\text{CH}_2\text{O}$  с применением в качестве катализаторов неорганич. (серной, фосфорной, борной) и органич. (муравьиной, молочной, щавелевой и винной) к-т. С увеличением кол-ва катализатора р-ция идет более полно. Миним. кол-во катализатора, обеспечивающее полную р-цию, зависит от вида применяемой к-ты и регулируется скорее поведением к-ты при нагревании, чем значением pH обрабатываемой ванны. Серная к-та является катализатором такой же силы, как и соляная к-та, а борная к-та оказывает меньший эффект, даже введенная в большем кол-ве. Фосфорная, муравьиная и щавелевая к-ты, константа ионизации которых  $10^{-2}$ — $10^{-4}$ , оказывают среднее каталитич. действие по сравнению с указанными к-тами. Молочная и винная к-ты, имеющие константы ионизации  $10^{-3}$ — $10^{-4}$ , оказывают такое же действие, как и борная к-та, хотя константа ионизации последней  $10^{-10}$ . Часть I см. РЖХим, 1956, 7934.

З. П.

72892. Кремнийорганические смолы в текстильной промышленности. Фортекс (Silicone resins in textiles. Fortess Fred), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 11, 2325—2331 (англ.)

Полиорганосилоксаны (I) применяют для обработки текстильных материалов с целью придания им гидрофобности, эластичности, меньшей загрязняемости и улучшения других технологич. свойств. Обработку ткани (Т) осуществляют водн. эмульсиями I. Лучшие результаты дают I, содержащие атом Н, связанных с атомом Si. В результате окисления атомов Н (под действием введенных в эмульсию катализаторов) образуются поперечные связи между полимерными цепями, способствующие фиксации I на волокне. Для лучшей обработки Т степень дисперсности частиц эмульсии должна быть  $\leq 1 \mu$ . Перед обработкой Т должна быть освобождена от масел, шлихующих в-в и поверхностноактивных

агентов. Кол-во I, наносимое на Т, составляет 1—2%. Пропитанную эмульсией Т высушивают и обрабатывают 4—10 мин. при 150—170° в токе горячего воздуха. В некоторых случаях после сушки Т может проходить различную обработку (горячее или холодное каландрирование, запаривание, декатировку и т. п.). Приведены результаты испытаний обработанных Т из натурального и ацетатного шелка, нейлона, полиэфирного волокна (дакрон), хлопчатобумажной Т и Т из смеси волокон (напр., ацетатного и вискозного).

А. Ж.

72893. Модифицирование шерсти путем нанесения линейных синтетических полиамидов. Часть V. Предварительная обработка спиртовым раствором КОН. Делменико, Джексон, Липсон (Modification of wool by the application of linear synthetic polyamides. Part V: Pretreatment with Ethanol potassium hydroxide. Delmenico J., Jackson D. L. C., Lipson M.), Text Res. J., 1954, 24, № 9, 828—834 (англ.)

Для увеличения эффективности обработки шерсти р-ром N-алкоксиметилполиамида (I), повышающей устойчивость к свойлачиванию и усадке, предложена предварительная обработка ее 0,1—5,0%-ным р-ром КОН (II), который готовят смешиванием 50%-ного водн. р-ра КОН с абсолютным спиртом; полученный р-р должен содержать 2% воды. Пропитанная II шерсть может быть нейтрализована, промыта, высушена и обработана I или обработка I может прямо следовать за обработкой II. Возможна обработка шерсти смесью I и II. В этом случае необходим 2%-ный р-р синтетич. смолы для сообщения беззасадочности, вместо 1%-ного р-ра, применяемого при отдельной обработке шерсти II. Часть IV см. РЖХим, 1956, 37280.

Е. Т.

72894. Устойчивая отделка тканей из искусственного шелка и смесей его с другими волокнами. Вудрафф (Durable finishes for rayon and rayon-blend fabrics. Woodruff J. A.), Canad. Text. J., 1955, 72, № 12, 51—54, 61 (англ.)

Приводятся рецепты различных составов для отделки на основе  $\text{CH}_2\text{O}$  и простых эфиров целлюлозы (Avescet). Отделка этими составами придает ткани хороший вид, повышает прочность окраски к стирке и свету, уменьшает усадку и изнашиваемость, увеличивает носкость. Предложен препарат (реактант SC), который заменяет  $\text{CH}_2\text{O}$ , но не выделяет его в процессе отделки. Упомянуется о возможности получения хорошей отделки на основе гликоля и простых эфиров целлюлозы. Техника отделки заключается в плюсовании ткани соответствующим составом, высушивании, термич. обработке, промывке и высушивании. Для облегчения процесса стабилизации очень важно, чтобы в процессе плюсования ткань из штапельного волокна была бы вытянута на 5—6%. Натяжение основы поддерживается и в процессе высушивания. Ширина ткани должна быть на 12,5 мм больше окончательной ширины. Т-ра высушивания 115—132°. Термич. обработку можно производить на машине, допускающей регулирование продолжительности и т-ры обработки. Затем следует промывка при миним. натяжении и pH 9. Окончательное высушивание проводится так, чтобы отрегулировать желаемую усадку.

Н. С.

72895. Несмываемая отделка, снижающая способность тканей к усадке. Вудрафф (Shrinkage control and durability of finish. Woodruff J. A.), Text. Manufacturer, 1954, 80, № 959, 587—592 (англ.)

Обзор способов отделки вискозных тканей.

З. П.

72896. Применение тетра-(оксиметил)-фосфонилхлорида (THPC) для придания огнестойкости хлопчатобумажным тканям. Гатри, Дрейк, Ривс (Application of the THPC flame-retardant process to cotton fabrics. Guthrie John D., Drake George L.,



Jr, Reeves Wilson), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 44, № 10, P328—P332 (англ.)

Тетра-(оксиметил)-фосфонийхлорид  $(\text{HOCH}_2)_4\text{PCl}$  (THPC) придает хлопчатобумажной ткани огнестойкость. Ткань плюсуется р-ром, содержащим THPC, метилолмеламин, мочевины и триэтаноламин. Затем следуют сушка, термич. обработка и промывка. Обсуждается роль каждого из указанных в-в. В р-р могут быть добавлены смягчители. Эта обработка придает ткани также несминаемость, устойчивость к тлению и микроорганизмам. Огнестойкая пропитка прочна к стирке.

О. С.

72897. Модифицирование синтетическими латексами мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных смол, применяемых для несминаемой отделки тканей. Эйбрамс, Шервуд (Modification of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde crease-resistant finishes with polymeric latices. Abrams Edward, Sherwood Neil H.), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, 43, № 24, 780—784 (англ.)

Установлено, что мочевино- и меламиноформальдегидные смолы в смеси с синтетич. латексами, кроме придания несминаемости, улучшают физ. свойства целлюлозного волокна. Модифицирование мочевиноформальдегидных смол бутадиенакрилонитрильным латексом, а также латексом полиакрилового эфира (при соотношении 70 ч. латекса на 30 ч. смолы) придает целлюлозным тканям высокую устойчивость к сминанию и сопротивление истиранию. Прочность на раздирание и прочность на прорыв значительно повышаются по сравнению с тканью, обработанной той же смолой без латекса. Способ задерживать хлор при стирке хлорсодержащими препаратами снижается.

З. П.

72898. Обработка хлопка силиконами для придания ему водоотталкивающих свойств. Кук, Шейн (Silicone water repellents work well on cottons. Cook Alton A., Shane Nat C.), Mod. Text. Mag., 1955, 36, № 2, 62 (англ.)

Обработка хлопчатобумажных тканей силиконами может производиться на обычном оборудовании отделочных ф-к. Нагревание хлопчатобумажных тканей, обработанных по способу «Гидропруф», производится 5 мин. при 160°. Наилучшим силиконом для этих целей является продукт, содержащий большое кол-во метилполисилоксана, имеющего атом Н, присоединенный к Si. Для определения устойчивости обработки к стирке применяют 1,5-часовую обработку в 0,5%-ном р-ре мыла при 70°. Для получения оптимального эффекта гидрофобности на хлопчатобумажной ткани должно закрепиться 0,75—1,25% (от веса ткани) силикона. После обработки несколько снижается прочность хлопчатобумажных тканей, но увеличивается их сопротивление истиранию.

В. З.

72899. Вопросы защиты хлопчатобумажных изделий от гниения. II. Дорсет (Some interesting aspects of the rot-proofing of cotton fabrics.—II. Dorset B. C. M.), Text. Manufacturer, 1954, 80, № 957, 474—477 (англ.)

Обсуждаются методы повышения стойкости хлопчатобумажных изделий к гнилостным процессам за счет ацетилирования, фосфорилирования, цианэтилирования или образования метиленовых или иных производных при обработке соответственно формальдегидом или производными мочевины и меламина, преимуществами и недостатки этих методов. Часть I см. РЖХИМ, 1955, 32132.

Н. С.

72900. Об улучшении качества волокнистых материалов путем последующих обработок. II. Устойчивость к разрушению шелка, обработанного смолами. Собуа, Маудзаки, Мураками, Хасэгава (後処理による纖維諸性質の變化に関する研究. 第2報. 樹脂処理絹糸の耐脆化性について. 祖父江寛, 松崎啓, 村

上謙吉, 長谷川昭平), 纖維學會誌, 'Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan., 1953, 10, № 2, 76—78 (япон.; рез. англ.)

Исследовались обработанные смолами волокна шелка, не подвергавшиеся и подвергавшиеся действию УФ-лучей. Оказалось, что тиомочевинные смолы и эмульсии термопластичных смол предохраняют натуральный шелк от пожелтения, разрушения и падения вязкости, но не оказывают благоприятного действия на прочность волокна при изгибе.

М. К.

72901. Новый способ осмолки пеньковой пряжи. Эвальд Е. А. Текстильная пром-сть, 1954, № 1, 30—31

72902. Применение смол в текстильной промышленности. Смит (The application of resins to textiles. Smith A. R.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, 70, № 9, 381—391 (англ.)

См. РЖХИМ, 1956, 7926

72903. Новые виды загустителей. Барбера, Буснелли (Altro sottogruppo delle sostanze addensanti. Barbera Aldo, Busnelli Armando), Laniera, 1955, 69, № 7, 651, 653, 655, 657, 659, 661 (итал.)

Приведен обзор синтетич. загустителей и аппретурирующих в-в.

Л. П.

72904. Возможность применения фотоколориметра для контроля равномерности окраски тканей. Барелья, Пухоля, Сегарра (Las posibilidades del colorimetro fotoeléctrico en la medición de la regularidad de los tejidos. Barella A., Pujol C., Cegarra J.), Rev. cienc. apl., 1955, 9, № 1, 40—45 (исп.)

Изучалась равномерность окраски целлюлозных тканей, окрашенных в светлые и темные тона. Применялся фотоколориметр «Спектраль-З», снабженный набором светофильтров 10 различных тонов. Исследованы отражение и прозрачность тканей. Отражение лучше измерять на черном фоне, т. к. результаты получаются надежнее, чем на белом. Целесообразно измерять окраску ткани до отделки, по выходе из крашения. Между величинами отражения и прозрачности не обнаружено никакой зависимости.

З. Б.

72905. Действие светопогоды на изделия из ацетатного волокна. Рид (Weathering of cellulose acetate. Reid Janette B.), J. Text. Inst., 1954, 45, № 9, T665—T677 (англ.)

При длительном хранении тканей из ацетатного волокна появляются матовые пятна и снижается блеск. Это явление обуславливается действием световых лучей, а также конденсированной на ткани влаги, причем действие влаги оказывается более сильным. Конденсация влаги может ускорить или замедлить процесс появления матовых пятен на ткани. Ускорение образования пятен в присутствии влаги объясняется сорбцией ацетатным волокном аниоактивных в-в при отделке ткани. Продолжительное вымачивание ткани перед отделкой предохраняет ткань от последующего действия светопогоды. Интенсивность действия светопогоды в значительной степени зависит от состава шлихты или препаратов, которыми отделяется ткань.

А. П.

72906. Улучшение блеска хлопкового волокна. Часть IV. Влияние ткацкого переплетения на блеск отбеленных хлопчатобумажных тканей. Форт, Ратерфорд (Improvement of luster of cotton. Part IV. Effect of weaving pattern on luster in a series of bleached cotton fabrics. Fourt Lyman, Rutherford Marjorie B.), Text. Res. J., 1954, 24, № 1, 67—72 (англ.)

На блеск оказывает влияние характер переплетения ткани, в особенности длина настила, параллельная направлению наблюдения. Чем больше эта длина, тем сильнее блеск.

Часть III см. РЖХИМ, 1956, 69662.

Н. С.

72907. Применение микроскопических методов в текстильной лаборатории. Чарлетт (Microtechnical me-

thods in the textile laboratory. Charlett S. M.), Text. Recorder, 1955, 73, № 873, 68—69, 71 (англ.)

Обзор микроскопич. методов разделения смесей текстильных волокон, выявления деталей структуры с помощью хим. реактивов, определения повреждений волокон микрхим. р-циями. Библ. 11 назв. Л. Б.

72908. Некоторые практические вопросы регулирования температуры при крашении. Вальтер (Some practical aspects of time-temperature regulation in dyeing. Walter Leo), Mod. Text. Mag., 1953, 34, № 11, 84—88 (англ.)

Обзор методов регулирования т-ры в красильных аппаратах с примерами теплотехнич. расчетов. Л. Б.

72909 К. Принцип отделки тканей. Баласинский (Podstawy wykończalnictwa tkanin. Wyd. 2. Balasinski T. Warszawa, Wydawn. Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, 1954, 176 s., il., 14.50 zł.) (польск.)

72910 К. Белиние и мерсеризация хлопчатобумажных тканей. Небаров В. Н. М., Гизлегпром, 1955, 347 стр., илл., 13 р. 60 к.

72911 К. Количественные исследования в текстильной химии. Учебник и вспомогательная книга для текстильных технических учебных заведений и для практики. Валланд (Einführung in die quantitativen textil-chemischen Untersuchungen. Ein Lehr- u. Hilfsbuch f. textiltechn. Lehranstalten u. f. a. Praxis. Wal-land H. 336 S., 18 Abb., 1953, 20 DM) (нем.)

72912 Д. Исследование процесса образования нерастворимых азокрасителей на ткани в условиях печатания. Марку К. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. текстильн. ин-т, М., 1956

72913 П. Шлихтовальная ванна. Бонне (Bain d'encollage. Bonnet F. C.). Франц. пат. 1081568, 21.12.54 [Teintex, 1955, 20, № 7, 573 (франц.)]

Для шлихтования нитей или волокон хлопка, вискозы и др. в шлихтовальную ванну прибавляют парафин в кол-ве не менее 200 г на 100 л ванны. Парафин играет роль смазывающего и смягчающего в-ва и уменьшает обрывность нитей на 70—80%. О. С.

72914 П. Непрерывный способ отбеливания целлюлозных текстильных материалов хлоритами щелочных или щелочно-земельных металлов (Procédé continu de blanchiment de textiles de cellulose au moyen de chlorites alcalins ou alcalinoterreux) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Франц. пат. 1078064, 15.11.54 [Teintex, 1955, 20, № 6, 495—496 (франц.)]

Целлюлозные текстильные материалы в расправленном виде или в виде жгута подвергают в течение 3—25 мин. (предпочтительно 8—15 мин.) механич. обработке в активированных р-рах хлоритов щел. или щел.-зем. металлов при повышенной т-ре; затем отжимают избыток жидкости, повторяя, в случае надобности, эту операцию несколько раз и, наконец, пропускают материал в виде жгутов, правильно расположенных один над другим, без дополнительного нагревания, в закрытую камеру, где он находится в течение 20 мин.—3 час., предпочтительно 1—2 часа. О. С.

72915 П. Состав для отбеливания. Диас (Composition de blanchiment. Diaz R.) [Colgate-Palmolive-Peet Co.]. Франц. пат. 1079332, 29.11.54 [Teintex, 1955, 20, № 8, 645 (франц.)]

Состав для отбеливания хлопчатобумажных тканей, обеспечивающий миним. потерю белизны при повторных стирках, содержит гипохлорит щел. металла и не менее 10% (от веса сухого состава) полифосфата щел. металла, напр. пентанатрий-триполифосфата, три-натрий-пирофосфата, гексаметафосфата натрия, тетрафосфата натрия или тетранатрий-пирофосфата. О. С.

72916 П. Белиние волокон кокосового ореха (Bleaching coconut fibres) [Amsterdamsche Maatschappij Tot Exploitatie van Octrooien]. Австрал. пат. 163617, 14.07.55 Волокна кокосового ореха непосредственно после выделения обрабатывают р-ром гидросульфита способом обычным для белиния других волокнистых материалов. О. С.

72917 П. Способ белиния волокон кокосовых орехов (Procédé pour le blanchiment des fibres de noix de coco) [N. V. Amsterdamsche Maatschappij Tot Exploitatie van Octrooien]. Франц. пат. 1082824, 3.01.55 [Teintex, 1955, 20, № 7, 582 (франц.)]

Волокна после отделения от оболочки обрабатывают горячим водн. р-ром гидросульфита кальция, напр. при 70—90°. Можно дополнительно провести окислительное белиние, напр. водн. р-ром HCl, содержащим 4 г/л ClO<sub>2</sub>, при 70—80°. О. С.

72918 П. Способ и аппарат для фиксирования и крашения тканей, в частности из суперполиамидных волокон (Procédé et dispositif pour le préformage et la teinture des tissus, en particulier de tissus textiles artificiels du genre superpolyamide) [Clermont-Bonté et Fils]. Франц. пат. 1076904, 3.11.54 [Teintex, 1955, 20, № 6, 495 (франц.)]

Крашение полиамидных текстильных материалов производят при циркуляции красильной ванны через материал при т-ре > 100°, напр. при 120—130°, т. е. достаточно высокой, чтобы осуществить фиксирование ткани; затем ткань наматывают на перфорированный барабан, поддерживая ее ширину под постоянным натяжением. Применяемый для этого перфорированный барабан растяжим в длину под действием сжимающихся пружин; к нему соответствующими приспособлениями прикрепляются края или кромки ткани во время наматывания ее на барабан. О. С.

72919 П. Способ улучшения окрасок целлюлозных текстильных материалов (Procédé d'amélioration de la teinture des textiles celluloseux) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik (IG Farbenindustrie A.-G.)]. Франц. пат. 1077680, 10.11.54 [Teintex, 1955, 20, № 6, 495 (франц.)]

Для увеличения устойчивости окрасок к обесцвечивающему действию газов текстильные материалы из органич. производных целлюлозы, особенно ацетилцеллюлозы, пропитывают ингибиторами в виде водн. суспензии в обрабатываемой ванне или в виде формальдегид-бисульфитного соединения в красильной ванне. В качестве ингибиторов применяют бесцветные водонерастворимые полностью насыщ. цианалкиламины, производные 3—7-членных гетероциклов, содержащих один атом азота или амины, содержащие циклоалифатич. остатки, атом азота которых имеет по крайней мере одну цианалкильную группу, содержащую 1—10 атомов С. Кол-во применяемых ингибиторов составляет 1—3% от веса волока. О. С.

72920 П. Обесцвечивание или осветление окрасок (Stripping or lightening dyeings) [Ciba Ltd]. Австрал. пат. 162081, 7.04.55

Окрашенный кислотными красителями материал из азотсодержащих волокон обрабатывают продуктом взаимодействия не менее 4 молей α,β-алкиленоксида и 1 моля органич. соединения, содержащего либо одну основную первичную или вторичную NH<sub>2</sub>-группу либо основную третичную NH<sub>2</sub>-группу и спиртовую OH-группу; можно применять соль или четвертичную аммониевую соль этого продукта. З. П.

72921 П. Получение прочных окрасок (Producing fast dyeings) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Австрал. пат. 159506, 11.11.54

Прочные окраски или набивки на волокнистых материалах получают при помощи кислотных красителей, содержащих одну или несколько группировок — SO<sub>2</sub> — CR = CH<sub>2</sub> (R — H, метил или галоид). Патентуются

также волокнистые материалы и красители, применимые для указанного способа.

**72922 П.** Способ крашения (Procédé nouveau de teinture) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Франц. пат. 1073457, 27.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 3, 556 (франц.)]

Текстильный материал или бумагу пропитывают р-ром или суспензией одного или нескольких полупродуктов для красителей и, если требуется, р-ром или суспензией соединения металла, после чего материал нагревают для образования внутри него соединения типа тетразапорфинов. Полупродукт для красителя является соединением, которое в одной из своих таутомерных форм имеет ф-лу  $R'C = C(R^2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(R^3X)(R^4Y)$ ,

где X и Y — O или S;  $R^1$  и  $R^2$  — H, алкилы, аралкилы или циклоалкилы, причем  $R^1$  и  $R^2$  могут быть связаны между собой с образованием нового шестичленного цикла;  $R^3$  и  $R^4$  — алкилы, аралкилы или циклоалкилы, причем  $R^3$  и  $R^4$  могут быть связаны между собой путем присоединения 2 атомов O или S и атома C с образованием гетероцикла.

**72923 П.** Способ крашения трикотажных и одежных текстильных изделий из полиамидных нитей (Procédé pour la teinture d'articles textiles tricotés et tissés confectionnés avec des fils ou des fibres en polyamide ou avec les deux présentant des titres différents, et articles teints ainsi obtenus) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Франц. пат. 1083598, 11.01.55 [Teintex, 1955, 20, № 7, 581 (франц.)]

Полиамидные волокна или изделия из этих волокон различных титров красят красителями для ацетатного шелка в слабощелочной ванне. Несмотря на различие титров волокон, получают ровные окраски.

**72924 П.** Способ получения устойчивых к запариванию черных окрасок на полиамидных волокнах. Лёвенфельд, Рудольф (Verfahren zur Herstellung dämpfester Schwarzfärbungen auf Polyamidfasern. Löwenfeld Rudolf, Löhe Konrad) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 921021, 6.12.54 [Textil-Praxis, 1955, 10, № 4, 400 (нем.)]

На волокнах проводят сочетание ариламида 5'-оксибензокарбазол-(1,2; 1', 2')-4'-карбоновой к-ты с бис-диазониевыми соединениями замещ. 4,4'-diamинодифенилов.

**72925 П.** Способ крашения текстильных материалов (Procédé de coloration de matières textiles) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1081307, 17.12.54 [Teintex, 1955, 20, № 7, 579 (франц.)]

На текстильные материалы, в частности волокна из синтетич. линейных полимеров, наносят первичный ароматич. амин и ариламид салициловой к-ты общей ф-лы  $(R') \cdot C_6H_3 \cdot (OH) \cdot (CONHR)$  ( $R'$  — H, галоид или низший алкил,  $R$  — арил ряда бензола или нафталина). Амин диазотируют и сочетают на волокне с азосоставляющей. Получают прочные окраски желтого, оранжевого и коричневого цветов.

**72926 П.** Обработка для снижения способности к усадке (Antishrinkage treatment) [Holeproof Ltd]. Австрал. пат. 163978, 21.07.55

Текстильные изделия из шерсти в смеси с другими натуральными и искусств. волокнами высушивают до полного удаления влаги, затем охлаждают их в изолированном от влаги помещении до т-ры 12—13° без повышения их влажности и затем обрабатывают газообразным хлором при т-ре не выше 21°.

**72927 П.** Способ обработки волокнистых целлюлозных материалов. Валлетт (Nouveau procédé de traitement des matières fibreuses ou celluloseuses et produits industriels en résultant. Vallette Pierre) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1081245, 15.12.54 [Teintex, 1955, 20, № 7, 585 (франц.)]

Для придания огнестойкости текстильные или другие изделия из целлюлозы пропитывают р-ром продуктов взаимодействия  $NH_3$  с  $(PNCI_2)_n$  в инертном органич. р-рителе (напр.,  $CCl_4$ ,  $C_2H_2Cl_4$ ,  $C_6H_5Cl$  или  $o-C_6H_4Cl_2$ ), в котором  $(PNCI_2)_n$  растворим, но продукты его взаимодействия с  $NH_3$  выпадают в осадок по мере их образования. После пропитки изделия сушат и нагревают до т-ры выше 100°. Эта пропитка может быть совмещена с водоотталкивающей пропиткой, а также с пропиткой комплексными солями  $CrCl_3$  с жирными к-тами.

**72928 П.** Придание несминаемости текстильным изделиям. Цёркендорфер (Verfahren zur Hochveredelung, insbesondere zum Knitterfestmachen von Textilien. Zörkendorfer Rolf) [Chemische Fabrik Pforsee G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 927871, 20.05.55

Изделия из гидратцеллюлозных волокон пропитывают р-ром продуктов неполной конденсации формальдегида с мочевиной, меламином или другими азотсодержащими соединениями в присутствии, в качестве катализаторов, смесей аммониевых солей сильных минер. и слабых органич. к-т (в соотношении 2:1). В качестве солей слабых органич. к-т применяют соли уксусной, молочной, лимонной, угольной к-ты. В присутствии смесей этих солей рН р-ра снижается медленно, и р-р может быть использован в течение более длительного времени.

**72929 П.** Способ придания гидрофобности текстильным волокнам и тканям (Procédé d'hydrophobisation de fibres textiles et tissus) [Cacker-Chemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1080994, 15.12.54 [Teintex, 1955, 20, № 7, 585 (франц.)]

Природные или искусств. волокна или ткани, напр. из хлопка или ацетатного шелка, до, во время или после обработки кремнийорганич. соединениями обрабатывают соединениями Zr, напр. кислородсодержащими сблями Zr и минер. или органич. к-т (оксисацетатом или оксикарбонатом Zr), а также продуктами гидролиза этих соединений. Этот способ позволяет осуществлять последующее отверждение при более низких т-рах, чем обычно; обработанная ткань сохраняет воздухопроницаемость и становится мягкой на ощупь.

**72930 П.** Составы для получения тканей и бумаги, обладающих приятным запахом и устойчивым инсектицидным действием, применяемые в виде пасты или жидкости, и способ их получения. Пихльмайер (Tissus, papiers ou enduits possédant en partie un parfum, une action bactéricide ou une action insecticide, durable, et pâte ou liquide, et procédé pour la fabrication. Pichlmayer H.). Франц. пат. 1084090, 17.01.55 [Teintex, 1955, 20, № 7, 587 (франц.)]

Составы для покрытия тканей, бумаги и других материалов содержат, в основном: суспензию синтетич. смолы или р-р метилцеллюлозы в органич. р-рителе; р-р эфирных масел, бактерицидных или инсектицидных средств в смачивающих в-вах; в случае необходимости крахмальный клейстер и (или) другие водорастворимые природные или синтетич. коллоиды.

**72931 П.** Способ обработки шерстяных тканей кислым ди-(пентахлорфенил)-фосфатом для защиты от биологического повреждения. Хиггинс (Method of treating woolen textile materials with di-pentachlorophenyl-mono-hydrogen phosphate for protecting such textiles against biological attack. Higgins Eric Berkeley). Пат. США 2710269, 7.06.55

Шерстяную ткань пропитывают кислым ди-(пентахлорфенил)-фосфатом.

**72932 П.** Повышение устойчивости текстильных изделий к действию микроорганизмов (Perfectionnement au traitement microbicide de matières fibreuses) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1080768, 13.12.54 [Teintex, 1955, 20, № 8, 653655 (франц.)]



Стойкая к стирке отделка текстильных изделий состоит в последовательной обработке: 1) р-рами ртутно-органич. соединений типа  $R-Hg-X$ , где  $R$  — радикал бензольного ряда,  $X$  — кислотный остаток (напр., меркурфенилформат, меркур- $m$ -толилацетат, меркур- $n$ -аминофениллатат и др.); 2) водн. р-рами азотсодержащих полимеров, способных давать комплексные соединения с ртутью, напр. р-рами продуктов конденсации полиалкиленполиаминов (диэтилентриамина или триэтилентетрамина) с цианамидом, гуанидином, дициандиамином и др.

**72933 П. Повышение устойчивости текстильных изделий к действию микроорганизмов** (Procédé pour la protection de matières fibreuses contre l'attaque par les micro-organismes, et préparations à cet effet) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1080077, 6.12.54 [Teintex, 1955, 20, № 8, 653 (франц.)]

Текстильные изделия пропитывают водн. р-ром (или эмульсией) частично конденсированной аминокформальдегидной смолы, в котором содержится 8-оксихинолин или его производные в кол-ве не более 10% от веса смолы. До, во время или после пропитки изделий р-ром смолы их обрабатывают р-ром соли тяжелых металлов, напр. р-ром  $CuCl_2$ . После пропитки изделия подвергают нагреванию в течение 10 мин. при 120°.

**72934 П. Обработка текстильных материалов. Пауэрс, Россин** (Treatment of textile materials. Powers Donald H., Rossin Elmer H.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 509087, 11.01.55

Текстильные материалы обрабатывают при  $t < 82^\circ$  водн. р-ром  $CH_2O$  или его водорастворимых полимеров и аммонийной соли (или соли амина) сополимера стирола или замещ. стирола с ангидридом малеиновой к-ты или её неполным эфиром. Кол-во осажденной на ткани соли составляет 2—15% от веса ткани, а  $CH_2O$  или его полимера — 1—20% от веса соли. Далее следует сушка ткани или короткая термич. обработка при 93—149°, во время которой реагенты образуют на ткани нерастворимую смолу.

См. также: История 70745. Мерсеризация, автоматизация процесса 73895. Безусадочность 73296. Измерение окраски 72109. Техника безопасности 73924, 73941, 73942.

## ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

**72935. Взрывчатые вещества и средства взрывания, применяемые за рубежом.** Дубнов Л. В., Зинченко Е. М., Горн. ж., 1956, № 1, 43—46

Обзорная статья, в которой рассматриваются последние достижения, касающиеся получения и применения взрывчатых в-в для открытых разработок и в шахтах неопасных и опасных по газу и пыли, а также средств взрывания, в частности, электродетонаторов короткозамедленного действия.

**72936. Вероятность воспламенения рудничного газа при стрельбе из мортирки с забойкой различной толщины.** Лаузон, Лузо (Risque d'inflammation du grisou par le tir au mortier avec plaquette de bourrage. Loison R., Thouzeau G.), Ann. mines, 1954, 143, № 9, 27—36 (франц.)

На примере ряда взрывчатых в-в, применяемых во Франции, экспериментально показано, что вероятность воспламенения больше при забивках небольшой толщины по сравнению со стрельбой без забойки и уменьшается по мере увеличения толщины забойки, стремясь к нулю.

**72937 К. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах.** Боуден, Иоффе. Перев. с

англ. М., Изд-во ин. лит., 1955, 119 стр., илл., прил.: Ф. Боуден. Развитие горения и взрыва в жидких и твердых взрывчатых веществах (сокр. пер.), 6 р. 95 к.

**72938 П. Взрывчатое вещество и способ его производства.** Силлитто, Батчарт (Blasting explosive and process for producing same. Sillitto George P., Butchart Alexander [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2711948, 28.06.55

Смешивают смоченную водой волокнистую нежелатинированную нитроцеллюлозу с каким-либо окислителем и 2—10% глицерина от общего сухого веса состава, после чего воду удаляют.

**72939 П. Взрывчатые составы.** Фругигер (Explosive compositions. Frutiger F.), Австрал. пат. 166372, 12.01.56

Указанные составы содержат нитрат или перхлорат гидразина или какую-либо азотнокислую соль, или перхлорат метилгидразина и 1—2,5% графита, крахмала, древесной муки или какого-либо иного С-содержащего материала.

**72940 П. Пиротехнический состав.** Хейскеала (Pyrotechnic composition. Heiskell Raymond H.). Пат. США 2726944, 13.12.55

Для снаряжения трассирующих пуль замедленного действия применяют смеси 20—30% перекиси Ва, 10—70% моносилицида Сг, тетрасилицида Сг или сульфида Se и до 10% какого-либо смазывающего в-ва.

**72941 П. Электрокапсюль-детонатор с улучшенной изоляцией.** Берроуз, Лосон, Ван-Винтер (Electric blasting caps having improved leg wire insulation. Burrows Lawton A., Lawson Walter E., Van Winter Carl Buel). Канад. пат. 504817, 3.08.54

Запатентован электрокапсюль-детонатор с проводниками, изолированными покрытием, состоящим из 80—95% какого-либо синтетич. линейного полиамида и 20—5% толуолакисульфамида, в частности из 80—95% смеси полигексаметиленадипинамида с небольшим кол-вом другого сополимеризованного синтетич. линейного полимера и 20—5% толуолэтилсульфамида или 82—85% сополимеризованной смеси полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленсебацинамида, взятых в отношении 85:15, 14—16% толуолэтилсульфамида и 0,5—2% фенолформальдегидной смолы.

## ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

**72942. Применение изопропилового спирта при изготовлении лекарственных веществ.** Марцинковский (Isopropylalkohol bei der Herstellung von Arzneimitteln. Marcinkowski Hans-Joachim), Pharmaz. Ind., 1955, 17, № 1, 4—5 (нем.)

Принимая во внимание токсич. свойства изопропилового спирта, автор обсуждает вопрос о возможности его применения в качестве наружного и внутреннего средства в лекарственных препаратах.

**72943. Использование наркотина.** Беке, Харшаньи, Мартош, Понгор, Сантан (A narkotin ipari hasznosítása. Beke Dénes, Harsányi Kálmán, Martos István, Pongor Gábor, Szántay Csaba), Vegyipari kut. int. közl., 1954, 4, 27—35 (венг.; рез. рус., нем.)

Исследованы методы промышленного использования наркотина для получения котарнина, гидрастинина, производных гидрокотарнина, замещ. в положении 1, опиановой к-ты, вератрового альдегида, ванилина, изованилина, протокатехового альдегида, псевдомеконина и изованилиновой к-ты. При очистке котарнина получе-

продукт взаимодействия его с  $H_2SO_4$  или  $NaHSO_4$ , которому приписывается строение гидрокотаринин-1-сульфокислоты или ее Na-соли. В. У.

**72944. Ацетат витамина А в порошке и его применение в фармацевтической промышленности. Кристаллин** (La vitamina A acetato in polvere e le sue applicazioni nell'industria farmaceutica. Christillin L.), Farmaco Ed. scient., 1955, 10, № 7, 448—453 (итал.; рез. англ.)

Новый тип порошка ацетата витамина А (I) состоит из круглых гранул приблизительно одинакового диаметра, причем каждая гранула содержит мелкие кристаллы чистейшего I, включенные в защитное покрытие из желатина и сахара, которое изолирует I от окружающей гранулы среды, чем предохраняет от действия окислителей и катализаторов — некоторых металлов и солей. Как показали лабор. техно-фармацевтич. испытания, I обладает надежной устойчивостью, которая сохраняется благодаря указанному покрытию. Ю. В.

**72945. О некоторых I-аскорбатах органических оснований, имеющих фармацевтическое значение. Рунти** (Su alcuni I-ascorbati di basi organiche d'interesse farmaceutico. Runti C.), Farmaco Ed. scient., 1955, 10, № 7, 424—431 (итал.; рез. англ.)

В поисках некоторых новых солей органич. оснований, имеющих фармацевтич. применение, с I-аскорбиновой к-той получено несколько аскорбатов этих оснований, характеризующихся высокой растворимостью в воде, устойчивостью (в строго определенных условиях) и малой токсичностью в сравнении с солями неорганич. компонентов. Изучена возможность применения указанных соединений в фармацевтич. практике. Ю. В.

**72946. Стабильность обезболивающих таблеток. Рзеб, Майор** (Stabilita tabletovaných analgetických komposic. Rzieb V. L., Major K.), Ceskosl. farm., 1955, 4, № 2, 80—82 (чеш.; рез. рус., англ.)

Исследованы причины недостаточной стабильности пирамидона (I) и фенаcetина (II) в таблетках. Установлено неблагоприятное влияние на I и II свободной уксусной к-ты и несовместимость их смесей со стеарином и стеаратом Ca. В качестве наполнителей для лекарственных смесей I и II предложено применять 1% талька и 1% смеси равных кол-в парафина с вазелиновым маслом. А. Т.

**72947. Глазные капли, содержащие хлорамфеникол. Фентон** (Chloramphenicol eye-drops. Fenton A. H.), Pharm. J., 1955, 175, № 4786, 67—68 (англ.)

Ввиду слабой растворимости хлорамфеникола (I) в воде (1:400) глазные капли, содержащие I, весьма эффективные при лечении ряда заболеваний глаза, изготовляют с добавлением пропиленгликоля, превышающего растворимость I, причем наблюдались случаи серьезных ожогов, вызванных его прибавлением. Водн. р-ры I устойчивы при pH 2,9 и 20° в течение не менее 25 час., а при pH 10,8 и 25° 87% I разрушается в течение 24 час. В поисках в-в, повышающих растворимость I в воде и сообщающих I устойчивость при pH, близких к таковому слезных выделений, автор нашел, что щел. в-ва значительно повышают растворимость I в воде и предложил следующий состав глазных капель: 0,5 г I, 0,3 г буры, 1,5 г борной к-ты в 100 мл р-ра для глазных капель (по Британской Фармакопее), содержащего метилоксибензоат и пропилоксибензоат; pH предложенных капель — 7,0, найденное понижение точки замерзания показало их изотоничность; при хранении в течение 1 месяца при 4° не наблюдалось выделения осадка, при хранении в течение не менее 5 месяцев при 20° капли не теряют активности. Они убивают в течение 3 час. дрожжевую плесень и ряд бактерий и при применении вызывают легкое раздражение, не большее, чем р-р для глазных капель. Рекомендуется хранить капли

в склянках из желтого стекла во избежание пожелтения при экспозиции на свету. Ю. В.

**72948. Определение 6-меркаптопурина объемным методом. Блажек, Стейскал** (Odměrné stanovení 6-merkaptopurinu. Blažek J., Stejskal Z.), Ceskosl. farm., 1956, 5, № 1, 29—30 (чеш.; рез. рус., англ., нем.)

Метод объемного определения меркаптопурина (I) (пури-нетол) основан на способности его давать с  $AgNO_3$  в среде  $NH_4OH$  нерастворимый осадок. К 250 мг I (~ 5 таблеток) прибавляют 50 мл воды, 15 мл 10%-ного р-ра  $NH_4OH$  и 50 мл 0,1 н.  $AgNO_3$ . Объем р-ра доводят до 250 мл, тщательно перемешивают и затем фильтруют через бумажный фильтр. Первую порцию фильтра в кол-ве 20 мл выливают, а из последующей части прозрачного фильтрата берут пипеткой 50 мл и избыток  $AgNO_3$  оттитровывают 0,1 н. роданистым аммонием. 1 мл 0,1 н.  $AgNO_3$  отвечает 7,6087 мг I или 8,5095 мг I с одним молеком воды. Точность определения — 0,25%. Н. М.

**72949. Модифицированный колориметрический способ определения алкалоидов в белладонне. Саски** (A modified colorimetric assay for belladonna alkaloids. Saski Withold), Drug Standards, 1955, 23, № 5, 149—153 (англ.)

Предложен модифицированный способ Харичкова для определения алкалоидов в экстракте из листьев белладонны; при добавлении к р-ру экстракта в бензоле олеиновой к-ты и нитрата Cu появляется ярко-синее окрашивание, интенсивность которого увеличивается в течение 24 час. и сохраняется не менее 90 дней. Абсорбция определена при длине волны 710 мμ. Результаты сравнивались со стандартной кривой, полученной для разных конц-ий атропина. Полученные результаты определений сравнимы с результатами параллельно проведенных определений по официальному методу; способ предложен в качестве дополнительного к официальному условному объемному методу. Ю. В.

**72950. Хроматографическое разделение некоторых эстрогенных диолов. Хенни, Карол, Бейнс** (Partition chromatography of some estrogenic diols. Haenni Edward O., Carol Jonas, Banes Daniel), J. Amer. Pharm. Assoc. Scient. ed., 1953, 42, № 3, 167—172 (англ.)

Подробно описано хроматографич. разделение эстрадиолов (I) и дигидроэквилинов (II) от дигидроэквилинов (III) и I и II друг от друга (система — р-р NaOH, фиксируемый на целите в качестве неподвижной и бензол в качестве подвижной фазы). Приведены относительные коэфф. разделения для α- и β-I, α- и β-II и β-III. Ю. В.

**72951. Применение денситометрии к хроматографии на бумаге барбитуратов. Мак-Бей, Алджерни** (Application of densitometry to paper chromatography of barbiturates. McBay Arthur J., Algeri Elvera), Amer. J. Clin. Pathol., 1954, 24, № 10, 1139—1143 (англ.)

В литературе отсутствуют сведения о применении денситометрии к определению барбитуратов (I) после хроматографирования на бумаге. Авторы успешно применили метод определения оптич. плотности для идентификации I, адсорбированных на хроматограммах на бумаге. Простой и быстрый в выполнении метод, не приводящий к разложению в-в, адсорбированных бумагой, применен к хроматограммам как чистых I, так и экстрактов содержимого желудка, печени, крови и мочи. Указанным методом установлены хроматографич. постоянные для 2 продуктов окисления амобарбитала. Ю. В.

**72952. Количественные определения фармацевтических препаратов с применением ионообменных сорбентов**

тов. Кудакора Н. А., Аптеч. дело, 1955, № 4, 34—37

Разработан метод колич. определения некоторых новых фармацевтич. препаратов (дибазола, димедрола, пахикарпина, промедола, тифена, фенадона и др.) с применением катионообменных сорбентов. Водн. р-ры этих препаратов пропускаются через колонку с подложным катионитом, после чего освобожденные ионы водорода титруются 0,1 н. р-ром щелочи, по расходу которой рассчитывается содержание определяемого препарата. Пригодность изученных катионитов марок СБС, РФ, МСФ и СДВ-3 для колич. анализа определялась по величине их емкости по отношению к определяемым препаратам, выраженной в мг-экв на 100 г катионита. Установлено, что из испытанных катионитов достаточно большой емкостью обладает лишь катионит марки СДВ-3, применяемый многократно без регенерирования после отдельного определения, допускающий относительно ошибку определения не более  $\pm 1\%$  и практически полностью восстанавливающий первоначальную емкость после регенерации, что позволяет рекомендовать катионит этой марки для внедрения в практику контроля препаратов.

О. Ч.  
72953. Влияние электролитов, pH и концентрации спирта на растворимость лекарственных веществ кислотного характера. Хигути, Гупта, Басс (Influence of electrolytes, pH, and alcohol concentration on the solubilities of acidic drugs. Higuchi Takeru, Gupta Mohit, Busse L. W.), J. Amer. Pharm. Assoc. Scient. Ed., 1953, 42, № 3, 157—161 (англ.)

Предложено ур-ние, выражающее теоретич. соотношение (основанное на законе действия масс) определенных факторов, позволяющее предсказывать влияние концентрации электролитов, pH и концентрации спирта (в водно-спиртовой среде) на растворимость трудно растворимых фармацевтич. продуктов со слабыми кислотными свойствами. На объектах исследования — барбитале, фенобарбитале, тетраминине и сульфатиазоле показано, что отклонения от ожидаемых соотношений обычно малы, несмотря на образование комплексов.

Ю. В.  
72954. Приготовление и консервирование дистиллированной и деминерализованной воды в фармацевтической практике. Грегген (Obtention et conservation en pharmacie d'eau distillée et d'eau déminéralisée. Greppin R.), Pharm. acta helv., 1956, 31, № 1, 1—24 (франц.)

Обзор способов очистки воды для различных фармацевтич. целей, применяемой аппаратуры, методов контроля хим. и бактериологич. чистоты, консервирования и условий хранения. Внесены практич. предложения (для фармакопей) по получению, испытанию, хранению и применению дистилл., деминерализованной воды и воды для инъекций.

Ю. В.

72955 К. Введение в фармацевтическую химию. Том 4. Мелихар, Палат (Vvod do farmaceutické chemie. Díl 4. Melichar Bohuslav. Palát Karel. Praha, SPN, 1955, 153 s., 12,70 Kčs.) (чеш.)  
Том 3 см. РЖХим, 1955, 35841.

72956 П. Усовершенствования в производстве фармацевтических ампул. Уйе, Уйе (Perfectionnements apportés à la fabrication des ampoules pharmaceutiques. Houyez J., Houyez née Elie André). Франц. пат. 1074549, 6. 10. 54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 3, 479 (франц.)]

Мойка и сушка стеклянных трубок производится в одном аппарате, после чего трубки направляются в машину для изготовления ампул. Сортировка готовых ампул производится в автоматах, дефектные отбираются, а доброкачественные направляются на стол контро-

ля, затем на упаковку, причем все процессы автоматизированы.

Ю. В.

72957 П. Способ получения эфиров серной кислоты и их солей (Procédé pour fabriquer des esters d'acide sulfurique et leurs sels) [Dr. A. Wander Soc. An.]. Франц. пат. 1079834, 2. 12. 54 [Prod. pharm., 1955, 10, № 7, 438 (франц.)]

Полисахариды обрабатывают в присутствии формамида в-ами, которые по свойствам аналогичны эфирам серной к-ты и выделяют полученные эфиры из реакционной смеси.

Ю. В.

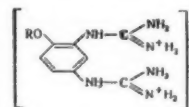
72958 П. Способ получения ртутных соединений пропилмоочевины. Форман, Роулэнд (Verfahren zur Herstellung quecksilberhaltiger Propylharnstoffe. Foreman Emmanuel Leon, Rowland Ralph L.) [Lakeside Lab., Inc.]. Пат. ФРГ 917005, 23. 08. 54 [Pharmaz. Ind., 1955, 17, № 7, 312 (нем.)]

Применяемые для лечения сердечных заболеваний, действующие подобно диуретину органич. Hg-соединения аминов и амидов, обладают чрезвычайно токсич. побочными действиями. Не токсичные в значительных дозах Hg-соединения пропилмоочевины (I) общей ф-лы  $H_2NCONHCH_2CH(OR)CH_2HgR'$  (R — H или алкил, а R' — O-ацил, галонид, OH, остаток органич. азотсодержащего соединения со способным обмениваться атомом H при N, или остаток алифатич. карбоновой к-ты, содержащий свободную, реакционноспособную группу SH) получают р-цией обмена аллилмоочевины с отдающей Hg солью карбоновой к-ты, напр. ацетатом Hg или Hg-солью масляной или валерьяновой к-ты, в присутствии воды или спирта ( $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ , изопропилового или бутилового спирта). I можно применять для внутривенных, подкожных и внутримышечных инъекций, причем в небольших дозах I удаляют большие кол-ва жидкости в заданное время.

Ю. В.

72959 П. Соли алкильных эфиров 2,4-дигуанидинофенолов (Salts of alkyl ethers of 2,4-diguanidinephenol) [Farmaceutici Italia Soc. An.]. Австрал. пат. 159078, 14. 10. 54

Патентуются поверхностноактивные средства, обладающие бактериостатич. и бактерицидн. активностью, общей ф-лы (I) (X — остаток сильной двувалентной или 2 остатка сильной одновалентной к-ты; R — нормальный алкил с 8—16 атомами C) и способ получения этих солей.



В. У.  
72960 П. Производные изоникотиновой кислоты (Isonicotinic acid derivatives) [F. Hoffman-La Roche & Co., Akt.-Ges.]. Австрал. пат. 163868, 21.07.55

Производные изоникотиновой к-ты получают р-цией галонидного изоникотинила или его галонидгидрата с замещ. гидразином общей ф-лы  $RNHNRR'$ , где R и R' — H, алкил, аракил или алкенил, R' — алкил, аракил или алкенил, и в случае, если только R означает H, обработкой полученного замещ. изоникотинилгидразина щел. металлом, растворенном в низшем алканоле и, последовательно, галонидным алкилом, аракилом или алкенилом.

Ю. В.

72961 П. Способ получения веществ, обладающих противотуберкулезным действием. Хирш (Förfarande för framställning av medel för bekämpning av tuberkulösa infektionssjukdomar. Hirsch J.) [J. R. Geigy A.-G.]. Швед. пат. 147051, 21. 09. 54  
Тиосемикарбазоны 3- или 4-пиридинальдегида или их соли вводят в р-цию с гидразидом изоникотиновой к-ты или с солью этого гидразида.

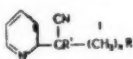
Б. Ф.

72962 П. Способ получения соединений с антигистаминным действием. Спербер, Папа, Шванк (Verfahren zur Herstellung von Antihistaminen. Sperber Nathan, Papa Domenick,



Schwenk Erwin) [Schering Corp.]. Пат. ФРГ 922825, 24.01.55 [Pharmaz. Ind., 1955, 17, № 7, 313 (нем.)]

Соединения с хорошим антигистаминным действием при отсутствии в 85—90% случаях снижения сердечной деятельности, тошноты или слабости, получают обработкой нитрилов общей ф-лы (I) (R — остаток диалкиламина, пиперидил-, морфол- или имидазолинил; R' — алкил, арил, алкил, циклоалкил или гетероциклич. остаток, который может быть заме-



щен атомами хлора, брома, алкилами, алкоксилами или диалкиламиногруппами; л = 2 или 3) или производных I, пиридиновый, остаток которых замещен галондом, алкоксилем или низшим алкилом, сильной к-той, щел. амидом или металлоорганич. соединением. И. Г.

72963 П. Способ получения производных сульфамидов. Дорн, Дидрих (Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen von sulfonamiden. Dohrn Max, Diedrich Paul) [Schering Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 921204, 13.12.54 [Pharmaz. Ind., 1955, 17, № 7, 314 (нем.)]

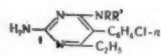
В герм. пат. 850891 описаны терапевтич. ценные производные сульфамидов общей ф-лы  $RSO_2NR''$ , где R — ароматич. гетероциклич. или ароматич.-гетероциклич. остаток, содержащий не менее одной аминогруппы в пара-положении; R' — обычный ацильный остаток; R'' — эквивалент металла или органич. основания. В настоящем патенте названы также сульфамиды указанной выше общей ф-лы, но где R' — не только обычный, но и любой ацильный остаток. Эти соединения получают р-цией обмена исходных в-в с гидроксидами или карбонатами щел. или щел.-зем. металлов. Они обладают такими же свойствами. Ю. В.

72964 П. Способ получения производных пириимидина (Procédé de préparation de dérivés de pyrimidine. [The Wellcome Foundation Ltd]. Франц. пат. 1079920, 3.12.54 [Prod. pharmac., 1955, 10, № 7, 438 (франц.)]

2-амино-4-окси-5-л-хлорфенил-6-этилдигидропириимидин обрабатывают S или  $P_2S_5$  и получают соответственно 2-амино-4-окси-5-л-хлорфенил-6-этилпириимидин или 2-амино-4-меркапто-5-л-хлорфенил-6-этилпириимидин. Ю. В.

72965 П. Новые производные пириимидина и способ их получения. Жак об (Nouveaux dérivés de la pyrimidine et leur procédé de préparation. Jacob Robert M.) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.]. Франц. пат. 1044508, 18.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 14, 3203—3204 (нем.)]

Предложен способ получения обладающих терапевтич. действием производных пириимидина общей ф-лы (I), где R — насыщ. или ненасыщ. алифатич. остаток с 1—6 атомами C, циклоалкил или алкил; R' — H. I получают конденсацией 2-амино-4-хлор-5-(4'-хлорфенил)-6-этилпириимидина (II) или его N-ацетильного произ-



водного с первичным амином. Смесь 5 г II, 10 мл  $CH_3NH_2$  и 10 мл спирта нагревают 7,5 час. при 160—165°. Выход: 2-амино-4-метиламино-5-(4'-хлорфенил)-6-этилпириимидин — 4,1 г, т. пл. 212—213°; хлоридрат с 1 моле  $H_2O$ , т. пл. 245—250° (начало пл. ~160°). Приведены константы следующих соединений ф-лы I, R —  $C_2H_5$ , т. пл. 182—183°; хлоридрат с 1 моле  $H_2O$ , т. пл. 232° (начало ~160°); R —  $n-C_3H_7$ , т. пл. 140 и 157°; R —  $iso-C_3H_7$ , т. пл. 210°; хлоридрат с 1 моле  $H_2O$ , т. пл. 210 (начало ~150°); R —  $C_4H_9$ , т. пл. 133°; хлоридрат, т. пл. 200—205°; R — циклогексил, т. пл. 202°; хлоридрат, т. пл. 240°; R — аллил, т. пл. 150—151°; R — бензил, т. пл. ~140°. Во всех приведенных соединениях R' — H. И. Г.

72966 П. Способ получения новых производных пириимидина. Жак об (Verfahren zur Herstellung von neuen Derivaten des Pyrimidins. Jacob Robert Michel) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.]. Пат. ФРГ 932127, 25.08.55

Производные II (5-(4'-хлорфенил)-6-этилпириимидин — II) являются амёбоцидами и обладают противомаларийной активностью. Они имеют общую ф-лу I (см. пред. реф.), причем R и R' имеют одинаковое значение — насыщ. алифатич. остаток, содержащий 1—4 атома C; группа NRR' может образовывать гетероциклич. остаток (напр., остаток пиперидина). I получают конденсацией 2-амино-4-хлор-II или его N-ацильного производного с вторичным амином  $NH(R)_2$  (III) (R = R'), при 120—150°, применяя избыток III, в отсутствие или в присутствии разбавителя, напр. сп., бензола, фенола, глицерина или их низкомолекулярных эфиров. В случае низкокипящего III р-цию проводят в автоклаве, в случае же III с довольно высокой т-рой кипения пропускают ток III через суспензию исходного в-ва (при конденсации III с N-ацильным производным имеет место одновременное отщепление ацильной группы). Так, напр., 10 г 2-ацетиламино-4-хлор-II и 30 мл ди-н-бутиламина нагревают 5 час. с обратным холодильником, полученную массу растирают с разб.  $CH_3COOH$ , отсасывают, осадок растворяют в спирте и прибавляют разб. р-р NaOH, после чего кристаллизуется продукт, который отфильтровывают, промывают разб. спиртом и сушат в вакууме, получают 10,2 г 2-амино-4-ди-н-бутиламино-II, т. пл. 120°; после перекристаллизации из спирта, т. пл. 122°; хлоридрат, т. пл. 183—184°. В других примерах описано получение 2-амино-4-диметиламино-II, т. пл. 203—204°, хлоридрат, т. пл. 254—255°; 2-амино-4-пиперидин-II, т. пл. 180°; 2-амино-4-ди-н-пропиламино-II, т. пл. 141—142°. Исходный продукт — 2-амино-4-хлор-II или его N-ацетильное производное получают конденсацией гуанидина с этиловым эфиром 2-(4'-хлорфенил)-пентаан-3-кислоты и хлорированием (напр.  $POCl_3$ ) образовавшегося 2-амино-4-окси-II или его ацетильного производного. Ю. В.

72967 П. Способ получения соединений с активностью, аналогичной действию кураре (Procédé de préparation de composés à action analogue à celle du curare) [E. Merck.]. Франц. пат. 1080533, 9.12.54 [Prod. pharmac., 1955, 10, № 7, 438 (франц.)]

Белладонин (I) или его низшие производные вводят в р-цию с 0,5—1 моле алкилирующего при N агента и в случае низших производных I их превращают одновременно или позднее в продукты распада I. Ю. В.

72968 П. Препараты, понижающие кровяное давление (Hypotensive compositions) [Riker Labs Inc.]. Австрал. пат. 165476, 20.10.55

Предложен способ выделения смеси понижающих кровяное давление алкалоидов из содержащих их растений *Veratrum* путем растворения алкалоидов *Veratrum* в водн. р-ре неокисляющей и невосстанавливающей к-ты, прибавлением к р-ру ионов  $SO_4$  для осаждения сульфатов, удаляемых алкалоидов, отделением последних и подщелачиванием фильтрата для осаждения нужных алкалоидов; последние извлекают из осадка хлф., выпаривают досуха, извлекают бензолом растворимые в нем алкалоиды и выделяют их из бензольного раствора. Ю. В.

72969 П. Способ выделения опиных алкалоидов из опия. Цутаверн, Гемп, Мотес (Method of recovering opium alkaloids from opium. ZutaVERN Philipp, Gemp Adolf, Mothes Werner) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. США 2712018, 28.06.55

Опий смешивают с в-вами, связывающими воду для получения смеси, свободной от несвязанной воды, из полученной смеси экстрагируют неморфинные алкалоиды.

ды опия жидким  $\text{SO}_2$ , отделяют остаток, из которого извлекают морфин.

**72970 П. Способ фракционирования разделения из растворов витамина  $\text{B}_1$  и витаминов группы  $\text{B}_2$ . Мейер** (Verfahren zur fraktionierten Abtrennung von Vitamin  $\text{B}_1$  und Vitaminen der  $\text{B}_2$ -Gruppe aus Lösungen. Meier Erhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. FRG 925677, 28.03.55

Для разделения витамина  $\text{B}_1$  (аневрина) (I) и витамина  $\text{B}_2$  (лактофлавина) (II), содержащихся в р-рах, последние обрабатывают органич. ионообменным материалом и последовательно элюируют р-рами электролитов и органич. р-рителем. Сыроватку пропускают через фильтр, наполненный 20 мл ионообменной смолы в Н-форме (получаемой из резорцина, бензальдегида, сульфокислоты и формальдегида), причем в 1 час должно проходить 50—100 мл жидкости. После промывки водой фильтр обрабатывают 25%-ной  $\text{HCl}$ , в р-р которой переходит I, выделяемый из  $\text{HCl}$  р-ра обычным способом. Фильтр отмывают водой от  $\text{HCl}$  и обрабатывают пиридином (III) или смесью III, метанола и воды или III, уксусной к-ты и воды, причем в р-р переходит II, выделяемый известным способом.

**72971 П. Стабилизация растворов витамина  $\text{B}_{12}$ . Майкел, Найт** (Stabilizing of vitamin  $\text{B}_{12}$  solutions. Michel George H., Knight Kenneth W.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 516450, 13.09.55

Водные р-ры неустойчивых форм витамина  $\text{B}_{12}$  стабилизируют прибавлением 25 ч.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на 1 вес. ч. витамина, считая по активности, или 100—10000  $\gamma$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (в 1 мл) на 10—50  $\gamma$  витамина (в 1 мл). Таким же путем стабилизируют водн. р-ры оксиколаммина.

**72972 П. Извлечение водных растворов веществ, содержащих витамин  $\text{B}_{12}$ , растворителями типа галоидгидринов. Фелкс, Миллер, Мак-Кормик** (Extraction of aqueous solutions of vitamin  $\text{B}_{12}$  materials with halohydrin solvents. Phelps Allen Spencer, Muller Siegfried A., McCormick Jerry Robert D.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2700635, 25.01.55

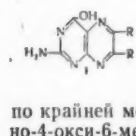
Предложен способ получения очищ. витамина  $\text{B}_{12}$  (I) из водн. р-ров, содержащих I и связанные с ним примеси. Водн. р-ры извлекают хлор- или бромгидрином, обладающим избирательной растворяющей способностью по отношению к I; р-ритель не смешивается с водой. Галоидгидрин содержит в молекуле 3—4 атома С и одну ОН-группу, связанную с углеродным атомом, расположенным рядом с тем, который несет на себе атом галоида. После экстракции р-ритель отделяют от водн. фазы и выделяют из него I в конц. и чистом состоянии.

**72973 П. Способ получения пантетина. Каррер, Висконтини** (Förfarande för framställning av pantetin. Karrer P., Viscontini M.) [F. Hoffmann-La Roche and Co. Akt.-Ges.]. Швед. пат. 148731, 8.02.55

Цистамин вводят в р-цию с хлорангидридом фталил- $\beta$ -аланина, получая ди-фталил- $\beta$ -аланил)-цистамин, от которого отщепляют остатки фталевой к-ты, получая ди-( $\beta$ -аланил)-цистамин, который обрабатывают  $\alpha$ ,  $\gamma$ -диокси- $\beta$ - $\beta$ -диметилбутиро- $\gamma$ -лактоном.

**72974 П. Синтез птеридинов. Бут** (Synthesis of pteridines. Boothe James H.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 515415, 9.08.55

Соединения общей ф-лы (I) ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHBr}_2$ , причем по меньшей мере один  $\text{R} = \text{CH}_2\text{Br}$ ) получают при нагревании с  $\text{Br}_2$  в соотв. р-рителе соединений ф-лы I, где  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , причем по крайней мере один  $\text{R} = \text{CH}_3$ . Так, нагреванием 2-амино-4-окси-6-метилптеридина с  $\text{Br}_2$  и ~48%-ной  $\text{HBr}$  и



выделением продукта р-ции получают 2-амино-4-окси-6-дибромметилптеридин. Патентуется также 2-амино-4-окси-6-бромметилптеридин.

**72975 П. Пиперазин сульфаты стероидов. Хасбрук** (Piperazine steroidal sulfates. Hasbrouck Richard B.) [Abbott Lab.]. Канад. пат. 508722, 04.01.55

Предложен способ получения соли пиперазина и полуэфира серной к-ты и соединений с свойствами половых гормонов, содержащих гидроксильную группу, способную реагировать с сульфлирующими агентами (СА) (напр. сульфаминовой или хлорсульфоновой к-той) без потери гормональной активности, путем взаимодействия такого гормона с СА и последующего замещения пиперазином образовавшегося катиона соли полуэфира  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и гормона. В качестве примера соединения, полученного описанным способом, назван пиперазин-эстронсульфат.

**72976 П. Способ получения  $\Delta^5,6$ -14-оксандростенов.**

**Нелсон, Шабика** (Förfarande för framställning av  $\Delta^5,6$ -14-oxi-androstener. Nelson J. A., Shabica A. C.) [Ciba Akt.-Ges.]. Швед. пат. 149473, 5.04.55

$\Delta^5,6$ -14-оксандростены, содержащие в циклопентанополигидро-фенантроновом ядре 19 атомов С, получают, окисляя соответствующие 5,6-дигалоидандростаны, имеющие в положении 3 ацилоксигруппу, а в положении 17 свободную оксигруппу или кислородосодержащую группу, являющуюся функциональным производным оксигруппы, или ацилоксигруппу, окислителем, содержащим 6-валентный Сг. Полученное 14 окиссоединение вводят в р-цию с дегалоидирующим агентом, полученный продукт, содержащий этерифицированные оксигруппы, в случае надобности подвергают гидролизу.

**72977 П. Стероид-17-карбоновые кислоты и способ их получения. Ветштейн, Местр** (Steroid-17-carboxylic acids and process of making same. Wettstein Albert, Meystre Charles) [Ciba Ltd.]. Канад. пат. 512222, 26.04.55

Патентуется способ получения стероид-17-карбоновых к-т окислительным расщеплением конъюгированной двойной связи  $\Delta^{20,23}$ -21-оксихоладина. Исходным материалом может служить  $\Delta^{20,23}$ -21-окси-24,24-дифенилхоладин (I), содержащий в положении 3 и 11 (или 12) свободную или этерифицированную ОН-группу или кетогруппу или I, содержащий двойную связь в положении 4 или 5 и (или) в положении 11. Исходным материалом может также быть  $\Delta^{20,23}$ -3,11-дикето-21-окси-24,24-дифенилхоладин.

**72978 П.  $11\beta$ , 17  $\alpha$ -диоксипрегнан-3,20-дион и способ его получения. Магерлейн, Левин** ( $11\beta$ , 17  $\alpha$ -dihydroxypregnane-3,20-dione and process. Magerlein Barney J., Levin Robert H.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2708672, 17.05.55

Алкодиол, содержащий 2—8 атомов С включительно, смешивают с 17  $\alpha$ -оксипрегнан-3,11,20-трионом в присутствии кислотного катализатора, полученный 17  $\alpha$ -оксипрегнан-3,11,20-трион, 3,20-циклич. дикеталь восстанавливают в  $11\beta$ , 17  $\alpha$ -диоксипрегнан-3,20-дион, 3,20-циклич. дикеталь и гидролизуют последний к-той в  $11\beta$ , 17  $\alpha$ -диоксипрегнан-3,20-дион.

**72979 П. Способ получения  $\Delta^5,6$ -оксис-3-стероидов и их производных. Рейхштейн** (Process for the production of  $\Delta^5,6$  hydroxy-3 steroids and their derivatives. Reichstein Tadeus) [N. V. Organon]. Канад. пат. 508826, 4.01.55

Предложен способ получения  $\Delta^5,6$ -оксис-3-стероидов (I) и их производных нагреванием соединений ряда циклопентанполигидрофенантрена (II) и его производных, насыщ. в углеродных кольцах А и В и содержащих при атомах С в положениях 3 и 6 свободную или замещ. ОН-группу, в присутствии  $\text{POCl}_3$  и пиридина, или  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{CH}_3\text{COOK}$  и

лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , причем избирательно удаляется заместитель в положении 6 и образуется двойная связь 5,6. В одном из параграфов патента описано получение производных I нагреванием II или производных II в отсутствие вышеперечисленных агентов.

**72980 П.** Способ получения препаратов эфира тестостерона для инъекций с особым, ярко выраженным протрагирующим андрогенным действием. Лёве, Шенк (Verfahren zur Herstellung von Injektionspräparaten aus Testosteronestern mit besonders stark ausgeprägter protrahierter androgener Wirkung. Loewe Christel, geb. Blohm, Schenck Martin) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 921696, 20.12.54. Известно, что протрагирующее действие (ПД) стероидных гормонов, напр. тестостерона (I), достигается их этерификацией; напр., ПД обнаруживают дипропионат и дивалерианат I. Найдено, что значительно большим ПД, даже в дозах 2 мг, обладает ди-н-бутират I, получаемый обычными способами этерификации I и применяемый для внутримышечной инъекции в виде р-ра в обычно употребляемых для этой цели маслах, предпочтительно в сезамовом.

**72981 П.** Заменитель кровяной плазмы (Blood-plasma substitute) [Roskilde Medical Co. Ltd.]. Австрал. пат. 163747, 14.07.55.

Предложен способ получения продуктов частично деполимеризованного декстрана (I) путем алкоголиза I нагреванием его р-ра в органич. р-рителе, способном растворять I и содержащем не менее двух OH-групп, причем образуются глюкозиды.

**72982 П.** Способ получения полимерных гомологов декстрана. Тред, Ингельман (Verfahren zur Herstellung von Polymerhomologen von Dextran. Troed Anders Johan, Ingelman Björn Gustaf Adolf). Пат. ФРГ 918532, 2.10.54 [Pharmaz., Ind., 1955, 17, № 1, 28 (нем.)].

Применяемые в качестве заменителей крови и кровяной плазмы декстраны (I), полученные микробиологич. путем, обладают желатиноподобными и слизистыми свойствами вследствие их высокого мол. веса и лишь частичной растворимости в воде. Патентуемые низкомолекулярные полимеры гомологов I, обладающие необходимыми свойствами для применения их путем инъекций, получают кислотным гидролизом полисахаридов, регулируя конц-ию к-ты, т-ру и продолжительность гидролиза таким образом, чтобы получаемые нейтр. полимеры гомологов I растворялись в воде и р-ры их при конц-ии 6% показывали коллоидно-осмотич. давление в пределах 50—1000 мм вод. ст. Указанные условия обеспечивают отсутствие в препаратах высокомолекулярных декстранов, вызывающих поражение печени и почек и слишком низкомолекулярных полимеров, проходящих через капилляры тканей и мембраны почечной системы и быстро попадающих в мочу. Патентуемые полимеры гомологов I не токсичны и, помимо применения для инъекций, могут быть использованы в качестве загустителей при изготовлении мазей и т. п.

**72983 П.** Способ получения антибиотических веществ из культур плесени на или в питательной среде и размещение установок для этого способа в помещении. Якимак (Procédé pour la préparation de substances antibiotiques par culture d'une moisissure sur ou dans un milieu nutritif et installation pour la mise en oeuvre dudit procédé. Yakimach Alexis de). Швейц. пат. 290137, 1.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 3, 644 (нем.)].

Антибиотики получают разведением известных микроорганизмов в питательной среде при облучении рентгеновскими или радиоактивными лучами. Сосуд для их разведения можно обложить, напр., Pb для защиты от лучей, излучаемых Ra-солью, содержащей ~ 50 мг Ra,

расположенной над питательной жидкостью. В результате ускоряется рост микроорганизмов и увеличиваются выходы антибиотиков.

**72984 П.** Щелочная соль пенициллина из прокаина-пенициллина. Сибаяма, Энацу (Penicillin alkali salt from crude procaine penicillin. Shibayama Tomohiko, Enatsu Hisashi) [Daito Co.]. Япон. пат. 5195, 9.10.53 [Chem. Abstrs., 1955, 49, № 11, 7605 (англ.)].

Смесь р-ра 100 г сырого прокаина-пенициллина (содержащего 1040 ед/мг) в 1000 мл ацетона и р-ра 20 г ацетата калия в 100 мл спирта нагревают при 50°; полученный продукт отфильтровывают, промывают горячим ацетоном и получают 55 г K-соли пенициллина с содержанием 1550 ед/мг.

**72985 П.** Способ получения трудно растворимой в воде соли пенициллина. Бауэр, Боне (Verfahren zur Herstellung eines in Wasser schwer löslichen Penicillinsalzes. Bauer Klaus, Böhne Arnold) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 923189, 7.02.55.

Трудно растворимую в воде соль пенициллина с протрагированным действием получают р-цией обмена пенициллина (I) (напр., пенициллина G) или соли I с пикромидином (II) или одной из его неорганич. или органич. солей. 2,3 г II суспендируют в воде, подкисляют HCl до pH 5,1, после чего II переходит в р-р и прибавляют 1,7 г K-соли I в 10 мл воды; выпадают кристаллы с т. пл. 154°. Аналогичным образом растворяют 2,3 г II в бутилацетате, смешивают с эфирным р-ром, полученным экстракцией эфиром подкисленного водн. р-ра 1,7 г K-соли I; кристаллы с т. пл. 154°, активность 732 ед/мг.

**72986 П.** Новокаинопенициллиновый препарат. Раскин (Procaine-penicillin preparation. Ruskin Simon L.) [Physiological Chemicals Co.]. Пат. США 2676961, 27.04.54.

Патентуется новокаиновая соль пенициллина. И. Г. **72987 П.** Очистка пенициллина. Нагаса, Судзуки (Refining of penicillin. Nagase Makoto, Suzuki Shaku) [Showa Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 5047, 2.10.53 [Chem. Abstrs., 1955, 49, № 11, 7605 (англ.)].

Раствор пенициллина или его солей в воде или органич. р-рителей обрабатывают  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHONCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , который выделяет пенициллин в виде тяжелого масла; последнее промывают эфиром, извлекают водой, подкисляют HCl до pH 2, экстрагируют эфиром, нейтрализуют  $\text{NaHCO}_3$  до pH 7, р-р высушивают вымораживанием и расплавлением и получают Na-соль пенициллина с выходом 93%.

**72988 П.** Комплексные соли стрептотрицина. Пек (Complex salts of streptothricin. Peck Robert L.) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 516552, 13.09.55.

Способ получения комплексных солей I (I-стрептотрицин), в состав которых входит кислая соль I и галогенная соль щел.-зем. металла (II), основан на р-ции кислой соли I с II в р-рителе (III). В качестве III берут низший алифатич. спирт, водн. низший алифатич. спирт или их смесь. Образовавшуюся комплексную соль отделяют, меняя относительные кол-ва III в общей жидкой массе и выкристаллизовывая из нее чистую комплексную соль I, упаривая часть III при пониженном давлении. Описано получение и выделение комплексной соли I-HCl с  $\text{CaCl}_2$  в вышеописанных условиях. Л. М.

**72989 П.** Способ получения хлоридов трео-1-фенил-2-амино-1,3-диацилксипропана (Process for preparing threo-2-amino-1,3-diacyloxy-1-phenyl-propane hydrochlorides.) [Soc. An. Farmaceutici Italia]. Англ. пат. 715123, 8.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 1610 (англ.)].

Раствор трео-1-фенил-2-аминопропандиола-1,3 или его



N-моноацильного производного в безводн. р-рителе, не содержащем основных или оксигрупп, смешивают с р-ром HCl в аналогичном р-рителе, а затем при  $t \leq 30^\circ$  подвергают действию хлорангидрида органич. к-ты. При взаимодействии *трео*-1-фенил-2-аминопропандиола-1,3 в уксусной к-те с насыщ. р-ром HCl в уксусной к-те и хлористым ацетилем в течение ночи получают хлоргидрат *трео*-1-фенил-2-амино-1,3-диацетоксипропана. Аналогично получают хлоргидрат *трео*-1-фенил-2-амино-3 (или 1)-ацетокси-1 (или 3)-дихлорацетоксипропана, т. пл. 167,5—168,5°.

Л. Г.  
72990 П. Способ приготовления витаминизированной поваренной соли. Серл, Джонсон (Sätt att framställa vitaminiserat bordsalt. Searle M. A., Johnson R. M.). [M. A. Searle]. Швед. пат. 147341, 19.10.54

Один или несколько витаминов ( $B_1$ ,  $B_2$  и C) размалывают в тонкий порошок, который затем встряхивают или перемешивают с крупинками поваренной соли. При этом порошок витамина прилипает к поверхности частиц соли.

Б. Ф.  
72991 П. Средство от артрита, ревматизма и аналогичного типа болезней. Гаррис (Remedy for arthritis, rheumatism and the like. Harris J.). Австрал. пат. 164099, 28.07.55

Указанное средство состоит из смеси масла *mallealeica alternafolie*, продажного мятного масла и пигмента ванили в воде. Патентуется также способ приготовления смеси.

Ю. В.  
72992 П. Способ получения препаратов инсулина экстрагированием содержащих инсулин органов (Process for the manufacture of insulin preparations by extraction of insulincontaining organs) [N. V. Organon]. Англ. пат. 694227, 15.07.53 [Manufact. Chemist., 1955, 26; № 5, 239 (англ.)]

Органы, содержащие инсулин, повторно экстрагируют водн. сп. (45—55 об. %) в кислой среде, в присутствии одной или более солей одновалентных анионов, за исключением солей тяжелых металлов, в кол-ве менее 3 вес. %. К экстрагирующей смеси прибавляют 3%  $NH_4Cl$ ; экстрагирование и разделение проводят при 5—15°, устанавливают pH 4—5,5, удаляют осадок, устанавливают pH 7—8,5 и удаляют образующийся осадок. Жидкость подкисляют, отгоняют спирт, остаток очищают высаливанием и осаждением при изoeлектрич. точке. Маточную жидкость приводят к pH 6—8, при котором осаждается природный инсулин.

Ю. В.

См. также: Общие вопросы 71824, 72166. Органич. синтез. лек. в-ва 71535, 71536, 71652, 71688—71691, 71717, 71721, 71743, 71808, 71832; 21566Бх, 21568Бх, 2169Бх, 21573Бх, 21577Бх, 21582Бх, 21584Бх, 21585Бх, 21590Бх, 21593Бх, 21595Бх, 21596Бх, 21603Бх, 21604Бх, 21615Бх, 21623Бх, 21636Бх, 21651Бх, 21654Бх, 21665Бх. Алкалоиды 21161Бх, 21163Бх, 21580Бх. Глюкозиды 21169Бх, 21627Бх, 21628Бх, 21641Бх. Витамины 20873Бх, 20891Бх, 20931Бх, 20983Бх, 20985Бх, 20986Бх, 21353Бх. Гормоны 20921Бх, 20939Бх, 21378Бх, 21379Бх, 21380Бх, 21571Бх. Антибиотики 72065; 21051—21057Бх, 21059—21062Бх, 21066Бх, 21079Бх, 21103Бх, 21104Бх. Методы анализа и фармакопей 72034, 72046, 72048, 72071, 72072, 72074, 72075, 72078; 20717Бх, 20760Бх, 20775Бх

## ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

72993. Фотографические изображения на анодноокисленном алюминии. Мейер (Photographische Bilder auf eloxiertem Aluminium. Meyer Rudolf), Bild und Ton, 1956, 9, № 1, 2, 3, 7 (нем.)

Описаны способы получения на светочувствительных пластинках из анодноокисленного Al фотографич. изображений с высокой механич., термич. и хим. проч-

ностью и стабильностью. В качестве подложки применяют Al-пластинки со степенью чистоты 99,5—99,9% с электролитически полученным оксидным слоем. Оксидный слой, образующийся при анодном окислении, не гомогенен и имеет пористую структуру (поры диам. 20—40 мк, плотность пор  $8\text{--}10 \cdot 10^4/\text{см}^2$ ). В порах оксидного слоя откладывается светочувствительное в-во, в качестве которого в способах «Сеофото» и «Альфот» применяют галонидное серебро. В способе «Сеофото» электролитич. окисление Al-пластинки проводят в водн. р-ре шавелевой или хромовой к-ты. Для сенсibilизации пластинку купают в насыщ. р-ре NaCl и KBr и высушивают, после чего купают в 10%-ном р-ре  $AgNO_3$ . Процесс повторяют несколько раз для получения достаточной плотности изображения. Растворимые соли вымывают. Светочувствительность этих слоев очень низкая (много меньше, чем у фотобумаги для контактной печати). Проявляют изображение кислым проявителем. Способ имеет недостатки: слои нестабильны, должны экспонироваться непосредственно после сенсibilизации и дают недостаточно прочное поверхностное изображение. Более совершенен способ «Альфот» на пластинках, в поры оксидного слоя которых введено органич. в-во. Это в-во при воздействии аммиачно-серебряного комплекса восстанавливает его до колл. Ag, проникающего до основания пор. Перед употреблением пластинку сенсibilизируют обработкой в трех р-рах: а) р-р перманганата и хлорида для перевода колл. Ag в  $AgCl$  и окисления остаточного восстановителя; б) р-р шавелевой к-ты для превращения Mn всех ступеней окисления в  $Mn^{2+}$ , соли которого удаляют при последующей промывке; в) р-р, в котором  $AgCl$  частично превращается в  $AgBr$ . Проявление ведут в щел. метоловом проявителе. Получают темнокоричневое изображение, которое можно тонировать в черное. Промывку и длительное купание проводят в кипящей воде или р-ре солей для укрепления слоя. Пластинки имеют характеристик. кривую, как у фотобумаг нормальной градации ( $D_{\text{макс}} 1,2\text{--}1,4$ ; широта 1,0—1,25;  $\gamma 1,1\text{--}1,25$ ). Вследствие малого размера пор слои имеют высокую разрешающую способность.

С. Б.  
72994. Коллоидные эмульсии. Мертя (Collodion emulsion. Mertle J. S.), Mod. Lithographer, 1956, 52, № 1, 19, 20 (англ.)

Кратко изложены история и техника применения коллоидных эмульсий в фотогравировальных процессах.

С. Б.  
72995. Влияние строения многослойных цветофотографических материалов на их разрешающую способность и на резкость изображения. Иорданский А. Н., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, 1, № 1, 52—55

Рассмотрены некоторые факторы (расположение слоев, противоореальный контролль и подслои, прокрашивание эмульсионных слоев красителями), влияющие на резкость изображения, получаемого на трехслойных негативной и позитивной цветных пленках. Приведены эксперим. результаты, показывающие, что изменением расположения компонент цветного проявления в слоях пленки (без изменения порядка слоев по зональной светочувствительности) можно существенно улучшить разрешающую способность (R) этих пленок. Так, в негативных пленках, содержащих во всех слоях одну и ту же эмульсию, при наличии в верхнем слое желтой, среднем — пурпурной и нижнем — голубой компоненты общая R составляла 42 штриха на мм, а при наличии в тех же слоях соответственно пурпурной, голубой и желтой компоненты — 134 штриха на мм. Аналогичное соотношение R (63 штриха на мм и 148 штрихов на мм соответственно) наблюдалось и в позитивной пленке.

С. Б.

**72996. Сравнительная оценка различных критериев светочувствительности фотографических материалов при решении экспонометрической задачи.** Истомин Г. А., Успехи науч. фотографии, 1955, 4, 23—28. Рассмотрены существующие методы экспонометрии и показана неудовлетворительность тех из них, в основе которых лежит оценка миним. яркости объектов, т. е. нижнего участка характеристич. кривой. Рекомендуется проведение экспонометрич. расчета по методике, основанной на оценке средней яркости фотографируемых объектов, т. е. на определении светочувствительности для среднего участка характеристич. кривой с оптич. плотностью  $\sim 1,0$ . Т. Т.

**72997 Д. Исследование в области дубления тонких желатиновых слоев в гидротипном процессе.** Беркенгейм Б. Б. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. ин-т киноинженеров, Л., 1956

**72998 П. Состав подслоя для гидрофобной основы пленки.** Скотт, Сунт, Ван-Хорн (Subbing compositions for hydrophobic film support. Scott Kenneth W., Sweet Sterling S., Van Horn Maurice H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2703290, 1.03.55

Патентуется состав в-в, пригодных для изготовления подслоя гидрофобной основы пленки, представляющий собой 1%-ный р-р желатины, казеина или чина, смешанный с р-ром, который состоит в основном из трифторуксусной к-ты. А. Е.

**72999 П. Фотографические материалы** (Photographic materials [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Австрал. пат. 164702, 8.09.55

Рекомендуется для применения при изготовлении фотографич. материалов дисперсная система, содержащая в качестве дисперсной фазы светочувствительную желатиновую галоидосеребряную эмульсию, а в качестве дисперсионной среды р-р нерастворимого в воде водопроницаемого эфира целлюлозы в частично совмещающемся с водой р-рителе. С. Б.

**73000 П. Двухслойный негативно-позитивный фотографический материал.** Кендалл (Two-layer integral negative positive photographic material. Kendall William B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2725296, 29.11.55

Патентуется фотографич. материал, состоящий из подложки, на которую последовательно нанесены желатиновый галоидо-серебряный слой (I) и содержащий поливиниловый спирт галоидосеребряный слой (II). I очувствлен, по крайней мере, к лучам одной зоны, но не ко всему видимому спектру, и задублен до отсутствия способности к растворению в воде с т-рой 21—49°. II очувствлен к лучам той зоны видимого спектра, к которой нечувствителен I, и может быть удален теплой водой с т-рой 21—49°. С. Б.

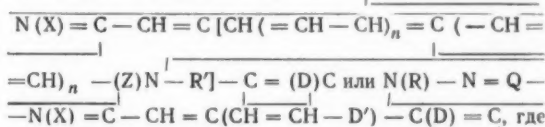
**73001 П. Способ изготовления светочувствительной фотографической галоидосеребряной эмульсии** (Verfahren zur Herstellung einer lichtempfindlichen photographischen Halogensilber-Emulsion) (Herbert v. Bado). Швейц. пат. 300625, 16.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 26, 6178—6179 (нем.)]

Патентуется способ изготовления галоидосеребряной фотографич. эмульсии, отличающийся тем, что эмульсификацию и созревание эмульсии проводят при очень низкой вязкости, т. е. при малом содержании желатиния, после чего эмульсию концентрируют путем испарения до достижения вязкости, необходимой для полива на подложку без введения в-в, повышающих вязкость. Концентрирование эмульсии проводят в вакуумном тонкослойном испарителе с краевым отстойником при обогреве паром низкого давл. при 50—100°. С. Б.

**73002 П. Новые соединения цианинового ряда и стиральные производные, способ их получения и при-**

менение в фотографии. Брукер (Nouveaux composés de la serie des cyanines et dérivés styryliques, procédé pour leur préparation et leurs applications en photographie. Brooker Leslie G. S.) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1098028, 15.07.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 147 (франц.)]

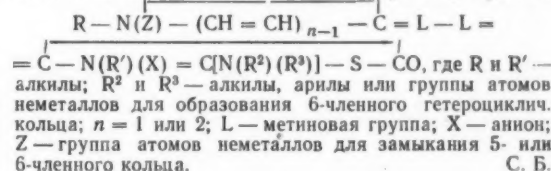
Патентуются новые красители для сенсibilизации фотографич. эмульсий строения  $N(R) - N = Q -$



R и R' — алкильные группы; D — группы атомов неметаллов для замыкания карбоциклич. ядра бензольного ряда; D' — n-аминоарильная группа; X — Cl, Br, ClO<sub>4</sub>, сульфониан-, л-толуолсульфо-, этилсульфо- и другие группы; Q — N или метиновая группа; n = 0 или 1; Z — атомы неметаллов для замыкания 5- или 6-членного гетероциклич. ядра. С. Б.

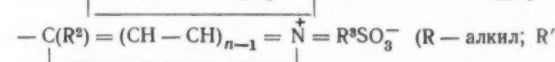
**73003 П. Новые полиметиновые соединения, методы их получения и их применение, в частности в фотографии.** Нотт, Вильямс (Nouveaux composés polyméthiniques, procédés pour leur préparation, et leurs applications, notamment en photographie. Knott Edward B., Williams Leslie A.) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1093975, 11.05.55 [Teintex, 1955, 20, № 12, 1001 (франц.)]

Патентуются полиметиновые красители желтого, оранжевого и красного цвета, применяемые для оптич. сенсibilизации фотографич. эмульсий, строения

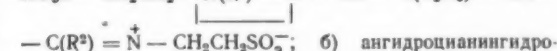


**73004 П. Цианиновые красители, содержащие остаток сульфокислоты углеводорода.** Спрейг (Cyanine dyes containing a sulfohydrocarbon radical. Sprague Robert H.) [Canadian Kodak Co., Ltd.]. Канад. пат. 508758, 4.01.55

Патентуются ангидроцианингидроокиси общей ф-лы  $R - N(R') - (CH = CH)_{d-1} - C = CH - (CH = CH)_{m-1} -$



а также их металлич. или NH<sub>4</sub>-соли. В частности указаны: а) ангидроцианингидроокиси общей ф-лы,  $HO_3S - CH_2CH_2 - N(R') - C = CH - C(C_2H_5) = CH -$



окиси общей ф-лы (I): Ia, R<sup>4</sup> — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>5</sup> — COOH, R<sup>6</sup> — H; Ib, R<sup>4</sup> — CH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup> — SO<sub>3</sub>H, R<sup>6</sup> — C. В. У.

**73005 П. Светочувствительные слои.** Нейгебауэр, Томанек (Lichtempfindliche Schichten. Neugebauer Wilhelm, Tomanek Martha) [Kalle &

Co., A.-G.]. Пат. ФРГ 903529, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 47, 10862 (нем.)]

В качестве светочувствительных в-в применяются ненасыщ. альдегиды общей ф-лы  $R-(CR^1=CR^2)_x-$  — CHO ( $R$  — арил или гетероцикл, может быть замещ.;  $R^1$  и  $R^2$  — H, галонд или арил;  $x = 1$  или 2), продукты разложения которых под действием света, после обработки слоя разб. к-тами (особенно  $H_3PO_4$ ), легко воспринимают жирные краски, в отличие от необлученных соединений. Пригодны: коричный альдегид (I), 4-нитро-1, 2-нитро-1, 4-метокси-1, пиперонилденацетальдегид, В-( $\alpha$ -фурил)-акролен,  $\alpha$ -фурфурильденпропиональдегид,  $\alpha$ -хлор-1,  $\alpha$ -фенил-1.

**73006 П.** Фотографические фильтровые слои, необратимо разрушаемые при действии фотографических отбеливающих растворов. Тулагин (Photographic filter layers irreversibly dischargeable by the use of photographic bleaching agents. Tulagin Vsevolod) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2727821, 20.12.55

Патентуется фотографич. материал, состоящий из подложки и светочувствительного галондосеребряного слоя и содержащий водорастворимый коллоид, окрашенный Шиффовым основанием (I), необратимо разрушающимся при действии обычных фотографич. отбеливающих

р-ров. I имеет строение  $R-NH-A-N=CH-B-OH$ , где A — фенильный радикал, R — алифатич., арил-циклич. или арильный радикал или N-содержащий гетероциклич. радикал, в котором N — атом замыкает ненасыщ. 6-членное кольцо; B — ароматич. радикал бензольного или нафталинового ряда. Азометиновая связь в I находится в о-положении к указанной OH-группе, а R — NH-группа — в о-положении к азометиновой связи. В качестве примера приведено I, полученное конденсацией о-оксальдегида и о-фенилендиамина, одна из аминогрупп которого вторичная.

**73007 П.** Способ улучшения градации изображения и фотографическая бумага для этой цели. Майер (Procédé photographique d'harmonisation et papier photographique propre à sa mise en oeuvre. Mayer E.). Франц. пат. 1062868, 28.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 17, 4013—4014 (нем.)]

Предлагается способ улучшения градации фотографич. отпечатков. Копирование проводят на 2-слойную фотобумагу, ближайший к подложке эмульсионный слой которой задублен. Фотобумагу смачивают проявителем и подвергают короткому экспонированию в аппарате для проекционной печати, после чего проявление изображения происходит в аппарате. Затем проводят второе экспонирование до проработки деталей в светах изображения и обычным способом проявляют, фиксируют и промывают отпечаток. Можно также применять фотобумагу, содержащую два задубленных эмульсионных слоя, разделенных третьим незадубленным и несветочувствительным слоем. Верхний слой может быть сенсibilизирован к лучам определенной зоны спектра и в этом случае его экспонируют через соответствующий светофильтр.

**73008 П.** Фотографический копировальный процесс (Photographic copying processes) [Kodak, Ltd.]. Англ. пат. 715961, 22.09.54

Предлагается процесс фотографич. копировальный процесс, в частности, для изготовления печатных форм. В желатиновом галондосеребряном слое получают скрытое штриховое или полутонное изображение контактной, рефлексной или проекционной печатью. Слой для получения в нем задубленного и дополнительного незадубленного изображения обрабатывают по одному из следующих способов: а) проявляют дубящим проявителем (П), образуют скрытое дополнительное изображение и

проявляют его недубящим проявителем; б) проявляют недубящим П, образуют скрытое дополнительное изображение и проявляют его дубящим П; в) проявляют дубящим П, после чего остаточное галондное серебро на участках дополнительного изображения восстанавливают до серебра без задубливания желатины на этих участках. Незадубленную желатину с содержащимся в ней серебром при повышенной т-ре (24—43°) переносят путем контакта на другую подложку. Перенесенное изображение — позитивное по отношению к объекту при способах а и в и негативное — при способе б. Оно выявляется при разделении подложек. В способе в для чернения остаточного галондного серебра может быть применен  $Na_2S$ . При использовании процесса для изготовления печатных форм на второй подложке образуется печатная форма. Перенесенное изображение задубливают квасцами или формальдегидом и получают приемник литографской краски или защитный слой против травления. Приведен пример получения копии штрихового объекта. Экспонированный слой обрабатывают пирогалловым П, промывают, обрабатывают при ярком освещении метологидрохиноновым П, снова промывают, приводят в контакт с гладкой бумагой и нагревают, после чего отделяют бумагу с полученным на ней позитивным серебряным изображением.

**73009 П.** Способ прямого получения позитивных изображений в галондосеребряном эмульсионном слое. Стоффер (Verfahren zur Erzeugung eines direkt positiven Bildes in einer Silberhalogenid-Emulsion. Stauffer Robert Eliot) [Eastman Kodak Co.]. Пат. ФРГ 884150, 23.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 42, 11349 (нем.)]

Патентуется усовершенствование процесса прямого получения позитивных изображений. В галондосеребряном эмульсионном слое известным способом при экспонировании получают внутреннее скрытое изображение и проявляют его спец. проявителем (I), по пат. США 2497875. Патентуемый способ отличается тем, что в состав I вводят антиувлажняющее в-во (II), которое в данных условиях приводит к повышению максим. плотности позитивного изображения. В качестве II применяют, в частности, в-ва с 5- или 6-членным гетероциклич. азотсодержащим кольцом. Пригодны, напр., бензотриазол и его гомологи, 1-этилоксиндол, 5-нитроиндол, 6-нитробензимидазол, гистидин, N-этилпиррол, 2,3-диметилхиноксалин и др. в проявителе, склонном к образованию воздушной вуали.

**73010 П.** Фотографические эмульсии и растворы, содержащие производные тиогликолевой кислоты. Лоу. Хамшир (Photographic emulsions and solutions containing thioglycolic acid derivatives. Lowe Wesley G., Hamshire Marcelle E.) [Canadian Kodak Co. Ltd.]. Канад. пат. 517105, 4.10.55

Патентуется способ предупреждения деградации изображения в экспонированном галондосеребряном слое в процессе его обработки. Способ отличается тем, что проявление, фиксирование, промывание и сушку фотографич. слоя проводят в присутствии в-ва (I) общего строения  $R-NHCOCH_2SH$  ( $R$  — арильная, гетероциклич. или ацильная группа). I может быть введено в эмульсию в кол-ве от 2,5 до 25 г из расчета на 1 кг  $AgNO_3$ , при этом применяют I или ацетилированные производные I. Деградация изображения может быть также предупреждена введением I, в которых R — ацильный радикал, в проявляющий, фиксирующий р-ры или промывную воду, причем I вводят в большем кол-ве, но не выше 5%. Патентуют эмульсии, содержащие 4,6-дихлор-5-метил-2-м-тиогликолиламинобензоламинофенол; анилиды 2-окси-3,5-дихлор-4-метил-, 2-окси-5-хлор-, 4-нитро- и 2,4-дихлортиогликолевой к-ты; 2,4,6-трихлор-5-тиогликолиламинофенол; л-тиогликолиламино- $\omega$ -цианоацетофенол; 2-тиогликолиламино-4-метил-



фенол; 2-тиогликолиламино-5-метилфенол; 2-окси-4'-тиогликолиламинодифенил; 2-тиогликолиламинофенол; 2-(п-тиогликолиламинофенилацетаминно) - 4,6-дихлор-5-метилфенол; 4-нод-, 4-сульфамино-, 4-циано-, 2,5-дихлор- и 2,6-диоксанилид тиогликолевой к-ты; 5-тиогликолиламино-1-нафтол; 2-(тиогликолиламино)-бензотиазол; 5-тиогликолиламинотетразол; 2-тиогликолиламинопиримидин; 5-тиогликолиламино-1,2,4-триазол; тиогликолилкарбамид; тиогликолил-ω-аминокаприамид. С. Б.

**73011 П.** Способ изготовления фотографических материалов. Франк, Меррей (Process for preparing photographic elements. Franke Robert Hermann, Murray Humphrey Desmond) [Ozolid Co., Ltd]. Пат. США 2720467, 11.10.55

Предложен способ изготовления фотографич. материала. На подложку наносят стабилизированную водн. эмульсию винилового соединения (I), частично полимеризованного до состояния, когда капли смолы являются все еще жидкими, и сенсibilизирующий р-р, содержащий светочувствительное диазосоединение, азокомпоненту и нелетучую к-ту. Диазотипный материал высушивают, после чего подвергают нагреванию. I избирается из группы в-в, которая включает винилхлорид, винилацетат, винилацеталь, стирола, акрилаты, метакрилаты и их сополимеры. С. Б.

**73012 П.** Новые соединения пиразола, применимые, в частности, в цветной фотографии, и способ их получения. Салминен (Nouveaux composés de pyrazole utilisables notamment pour la photographie en couleurs et procédé pour leur préparation. Salminen Ilmari F.) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1098055, 18.07.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 147 (франц.)]

Патентуются новые производные пиразола, применимые в качестве компонент в цветной фотографии, строения  $R-N-N=C(NHCO R')-CH=N-C-O-$

—CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(M-SO<sub>3</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N), где R — незамещ. или замещ. арильная, а R' — алкильная или арильная одноядерная группы бензольного ряда. С. Б.

**73013 П.** Азокрасители — цветные компоненты с двумя ядрами, способными к образованию красителя. Грехэм (Azo dye couplers having two coupling nuclei. Graham Bruce) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США № 2725291, 29.11.55

Патентуется способ получения цветного фотографич. изображения в слое галоидо-серебряной эмульсии с введением в указанный слой цветных компонент общей ф-лы (I)  $OC-N(Y)-N=C(X)-CH=N-N-CH-$

—C(X)=N-N(Y)-CO (X — алкил или ациламино-

группа; Y — одноядерный арил), экспонированием слоя и проявлением его первичным ароматич. амином. При этом происходит расщепление азогруппы и конденсация обоих остатков цветной компоненты с первичными продуктами окисления проявителя с образованием цветного изображения, после чего удаляют остаток цветной компоненты из неэкспонированных участков слоя. В. У.

**73014 П.** Пластины для печатных клише. Джуэтт, Кейс (Planographic printing plate. Jewett Clifford L., Case John M.) [Minnesota Mining & Manufacturing Co.]. Пат. США 2714066, 26.07.55

Рекомендуются светочувствительные пластины (П) определенных размеров для литографской печати, которые могут храниться в светонепроницаемой упаковке в течение месяцев с момента изготовления и состоят из Al-листа, покрытого по крайней мере с одной стороны гидрофильной пленкой из водн. р-ра силиката, защищающей от окисления и смягчающей тон, а также прочно связанной с поверхностью П и лишенной водорастворимых примесей. Эта пленка служит для скрепления с поверхностью пластины тонкого слоя смолы, содержа-

щей светочувствительное диазосоединение. При экспозиции УФ-лучами под трафаретом или негативом на освещенных участках молекулы диазосоединения теряют N<sub>2</sub> и образуют нерастворимое в воде гидрофобное органическое в-во. С неосвещенных участков П светочувствительный слой легко смывается. Оставшаяся промежуточная пленка защищает диазослой от разрушения металлом П.

Ю. В.  
**73015 П.** Светочувствительная диазотипная бумага. Ягода (Photographically sensitive diazo paper. Jahoda Edward) [H. P. Andrews Paper Co.]. Пат. США 2726956, 13.12.55

Патентуется способ изготовления светочувствительной диазотипной бумаги, состоящей из непроницаемой бумажной подложки и прерывистого слоя из отдельных хрупких водонепроницаемых частичек (I) стирольной смолы со средним диам.  $\leq 1 \mu$ , прочно закрепленных на подложке. Поверх слоя смолы наносят р-р светочувствительного диазосоединения. I образуются в слое при испарении водн. дисперсии смолы при т-ре ниже т-ры размягчения смолы, в результате чего выделяется твердая хрупкая масса, при механич. воздействии размелющаяся в тонкую пыль. С. Б.

**73016 П.** Светочувствительный материал для получения рельефов набухания и способ печати с этими рельефами. Херцог (Lichtempfindliches Material für die Herstellung von Quellereliefs für Druckzwecke und Verfahren zum Drucken mit den Reliefs. Herzog Carl) [Johannes Herzog & Co.]. Пат. ФРГ 904733, 22.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5228 (нем.)]

Патентуется светочувствительный материал, отличающийся тем, что между подслоем и галоидосеребряным слоем расположен вспомогательный слой (I) из желатин или заменяющих ее в-в. I препятствует распространению процесса задубивания от слоя до подложки при экспонировании, повышает способность рельефа к восприятию увлажняющего в-ва и вследствие этого позволяет проводить печать большего числа копий. С. Б.

**73017 П.** Способ нанесения светочувствительных слоев на печатные пластины для копировальных целей. Клинг, Маркерт (Verfahren zum Beschichten von Druckplatten für Kopierzwecke. Kling Walter, Markert Hans) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 925206, 14.03.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7132 (нем.)]

Патентуется применение в качестве в-в, образующих слой, высокополимерных, способных к сильному набуханию углеводов со свободной или нейтральной группой SOOH-группой, в частности целлюлозогликолевых солей щел. металлов. Для репродукционного процесса эти слои очувствляют обычными сенсibilизирующими в-вами (бихроматы, вольтфраматы, соли уранила и диазосоединения). С. Б.

См. также: Фотограф. эмульсии 71246—71248. Десенсibilизаторы 71236. Проявители и проявление 71249, 71250. Цветная фотография 71253

## ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

**73018.** К определению состава эфирных масел путем измерения критической температуры смешения. Сообщение I. Фишер, Реш (Zur Wertbestimmung ätherischer Öle mittels der Kritischen Mischungstemperatur. I. Mitteilung. Fischer R., Resch H.), Arzneimittel-Forsch., 1955, 5, № 3, 137—141 (нем.; рез. англ.)  
При помощи критич. т-ры смешения в аппарате Кофлера (с применением пригодных для этого определения жидкостей, напр. этилен- или пропиленгликоля или парафинового масла) можно количественно определить

основные составные части эфирных масел. Определение проводят в короткий срок с применением очень небольших кол-в масла (5—10 мг, а также меньше 0,1 мг масла). Исследованы следующие масла: *Menthae piperitae* (общее содержание ментола и его сложных эфиров, ошибка определения 0,33%); *Caryophyllorum* (общее содержание эвгенола и его сложных эфиров, ошибка 0,45%); *Chenopodii anthelminticum* (аскаридол, ошибка 0,35%); *Thymi* (тимол + карвакрол, ошибка 0,25%).

**73019. Данные аналитического исследования цибета. Визери, Гийо** (Contribution à l'étude analytique de la civette. Vizern, Guillot), Inds parfum., 1956, 11, № 1, 5—6 (франц.)

Предложен новый метод анализа цибета (I), позволяющий обнаруживать фальсификацию и испытанный на чистом I. Просушиванием смеси 2 г I с песком при 105° находят содержание воды и летучих в-в, которое должно быть < 12% (из них ~ 8% H<sub>2</sub>O); увеличение до 20% указывает на фальсификацию. Обработкой 15 г I 250 мл CHCl<sub>3</sub> выделяют ~ 3% нерастворимых в-в (их сжигание дает ~ 0,7% золы от веса исходного I). После отгонки CHCl<sub>3</sub> при 40° (в конце в глубоком вакууме) остаток должен иметь: кислотное число (KЧ) 51; KЧ растворимых летучих к-т 6; KЧ нерастворимых летучих к-т 2; эфирное число (ЭЧ) 26 (эфиры восков); иодное число 38; общее кол-во жирных к-т нелетучих и нерастворимых 34% (мол. в. 297, т. пл. 44°); неомыляемых (из эфира) 62% (т. пл. 47°); гидроксильное число неомыляемых 38; глицерин (после водн. омыления) отсутствует. Для выявления колебаний приведенных цифр следует провести анализ нескольких чистых образцов I. Отклонение от этих констант указывает на фальсификацию; увеличение кол-ва неомыляемых указывает на присутствие минер. масел; появление глицерина после омыления — на присутствие жиров; увеличение ЭЧ — на присутствие посторонних эфиров; особенно характерно для нефальсифицированного I KЧ летучих растворимых к-т не ниже 5.

**73020. Новое сырье в современной косметике. Сабете** (Nouvelles matières premières pour la cosmétologie moderne. Sabeta y Sébastien), Inds parfum., 1955, 10, № 11, 452—454 (франц.)

Указано на применение в косметич. препаратах перидроксиалена, конц. ферментированного молока в кол-ве 3—10% или конц. молочной сыворотки; последняя в косметич. эмульсиях заменяет воду и особенно эффективна в молочном креме. Также указано на применение масла завязей злаков, жирных спиртов, гидрированного ланолина и других веществ.

**73021. Связь между химическим строением, способностью окрашивать и токсичностью исходных продуктов в красках для волос. Хейлингеттер** (Les rapports entre la constitution chimique le pouvoir tinctorial et la toxicité des matières premières pour la teinture des cheveux. Heilingötter R.), Parfum. mod., 1955, 48, № 48, 55—60 (франц.)

Обзор применения красок для волос, содержащих синтетич. красители, в частности л-фенилендиамин и его производные. Указано на токсичность подобных красителей; попытки уменьшения последней введением заместителей приводили к ослаблению красящей способности. Введение заместителей в некоторых случаях, уменьшая красящую способность, увеличивало токсичность.

**73022. Витамины, растворимые в жирах, и их значение в косметике. Нейман** (Le vitamine solubili nei grassi e loro importanza in cosmetica. Neumann Hans), Riv. ital. essenze, profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1955, 37, № 1, 35—37 (итал.)

О значении присутствия растворимых в жирах вита-

минов в косметич. препаратах, применяемых для питания кожи.

**73023. Оценка химических веществ по действию на кожу животных. Хейлзтон** (The evaluation of chemicals by application to animal skin. Hazleton L. W.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1955, 6, № 3, 178—184 (англ.)

**73024. Дезодорирующие препараты в американских косметических средствах. Швейсхеймер** (Desodorierende Präparate in der amerikanischen Schönheitspflege. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 21, 613—614 (нем.)

Описаны основные типы дезодорирующих препаратов (ДП), выпускаемых в виде крема, пудры, лосьона, мыла и для внутреннего употребления (хлорофилловые таблетки). ДП делятся на уменьшающие выделение пота и жира (соли Al, формальдегид, спирт, таниновые препараты, соли железа) и устраняющие или перекрывающие запахи (окись Zn, перекись Zn, гексамин, оксидинолисульфаты, хлорамины, хлортимол, соли борной к-ты, эфирные масла, душистые в-ва). Широко применяют жидкую смесь, состоящую из 25% AlCl<sub>3</sub>, 0,8% бурсы, 74,2% воды. Приведена рецептура дезодорирующего крема, содержащего 1% бактерицидного средства — актамера. Применять ДП рекомендуется только на здоровой коже.

**73025. Удаление волос. Швейсхеймер** (Entfernung unerwünschter Haare. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 4, 85—86 (нем.)

Описаны хим., механич. средства, электролиз и диатермия для удаления волос.

**73026. Удаление волос. Янович** (Depilation und Epilation. Janowitz Herbert C.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 26, 767 (нем.)

Описаны современные средства для удаления волос и приведены их рецептуры.

**73027. Химия и уход за кожей. Тухниц** (Chemie und Hautpflege. Tuhnitz Jutta), Wiss. und Fortsch., 1955, 5, № 9, 251—252 (нем.)

Косметические кремы разделяются на дневные и ночные. К дневным относят эмульсии типа «жир в воде», содержащие в качестве основы смесь высших жирных к-т, спиртов (миристиловый, цетиловый, стеариловый), эфиры глицерина или гликоля; эмульгаторы-стеараты K, Na, NH<sub>4</sub>, или мыла, образующиеся при добавлении боратов, триэтаноламина или NH<sub>3</sub>. Ночной крем — это эмульсия типа «вода в жире», содержащая кроме вышеуказанных к-т и спиртов, глицерин, окись Zn, тальк, борную к-ту, розовую воду и др. К ночным кремам рекомендуется добавлять витамины и гормоны.

**73028. Гормоны в косметике. Ротеман** («Hormon-Kosmetik». Rothemann Karl), Parfum. und Kosmetik, 1955, 36, № 10, 519—522 (нем.)

Рекомендуется применение в косметич. препаратах некоторых половых гормонов (Г) в дозах, ниже терапевтич. Установлено, что эти Г, введенные в гомеопатич. дозировках, не влияя на весь организм, а обладают местным действием. Испытан препарат, содержащий в 1 кг 25—50 мг Г. При ежедневном нанесении на участок кожи 10 см<sup>2</sup> наблюдалось значительное улучшение состояния кожи — улучшение кровообращения, обмена в-в в клетках, утолщение, повышение эластичности кожи, исчезновение пятен. Целесообразно применение Г при акнах и в средствах для волос. В косметич. средствах применяют синтетич. Г — перестрон, эпидермин — природный биологич. гормональный комплекс и Placentaliquid — стандартный комплекс, содержащий и другие биологич. действующие в-ва; вводится в косметич. препараты от 1 до 3%. Для высококачественных косметич. препаратов рекомендуется применение экстрактов масел и комплексов действующих в-в из зародышей овса.

**73029. Эстрогены, как действующие вещества в косметике.** Шмидт (Oestrogene als kosmetische Wirkstoffe. Schmidt Hans Walter). Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 2, 74, 77 (нем.; рез. англ., франц.)

Рекомендуется применение в косметике мужских и особенно женских половых гормонов (Г). Г должны вводиться в косметич. препараты в гомеопатич. дозах. Большие дозы могут наносить вред. Локальное применение Г влияет на весь организм и стимулирует кровообращение в клетках кожи, поддерживая регенеративность и активность кожи человека до глубокой старости. А. В.

**73030 П. Экстракция ванилина натрия пропиловым спиртом.** Брайан (Propanol extraction of sodium vanillinate. Bryan Collis C.), [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2721221, 18.10.55

Патентуется способ экстракции 20—40%-ных водн. р-ров ванилина натрия пропиловым спиртом, кол-во которого в экстракционной системе должно быть  $\geq 30\%$  общего веса экстракта и экстрагируемого раствора.

**73031 П. Масло для ухода за волосами** (Huile capillaire pour les soins et l'embellissement du cheveu humain) [Soc. Monsavon-l'Oréal.]. Франц. пат. 1086004, 9.02.55 [Inds parfum., 1956, 2, № 2, 63 (франц.)]

Масло состоит из смеси минер. масла, жирного масла и диспергирующих в-в, растворимых в маслах, в частности производных окиси этилена, взятых в таком кол-ве, чтобы полученные смеси легко растворялись в воде. В. К.

**73032 П. Усовершенствованный способ получения и состав средства для обесцвечивания волос.** Пауэрс (Procédé et composition perfectionnés pour decolorer les cheveux humaines. Powers Ronald H.) [Richard Hudnut]. Франц. пат. 1098369, 25.07.55 [Inds parfum., 1956, 2, № 2, 64 (франц.)]

В состав средства для обесцвечивания входит разб. и стабилизированный р-р  $H_2O_2$ , содержащий нейтр. агент, смягчающий волосы (четвертичная аммониевая соль); рН р-ра поддерживают при 3,5—5,5, используя буферное в-во, напр. аспирин к-ту. В. К.

**73033 П. Отвар, способствующий росту волос.** Омерсье (Décoction favorisant la pousse des cheveux. Aumercier P. L.), Франц. пат. 1090423, 30.03.55 [Inds. parfum., 1956, 2, № 2, 63 (франц.)]

В течение определенного времени кипятят смесь 12 ч. листьев самшита, 12 ч. корней крапивы, 46 ч. речной воды, 30 ч.  $CH_3COOH$ . Охлаждают, фильтруют и прибавляют отдушку. Отвар укрепляет корни волос, препятствует выпадению волос и способствует росту новых волос. В. К.

**73034 П. Метод приготовления препарата для обработки волос и кожи головы** (Procédé pour la préparation de produits pour le traitement des cheveux et du cuir chevelu) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1076181, 25.10.54 [Inds parfum., 1955, 10, № 5, 218 (франц.)]

Препарат содержит один или несколько органич. производных ортофосфорной к-ты, особенно поверхностно-активных. И. Э.

**73035 П. Способ продолжительного изменения формы волос** (Verfahren zur Herstellung von dauerhaften Formveränderungen am Haar) [Firma Hans Schwarzkopf.]. Швейц. пат. 299882, 1.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 5674 (нем.)]

Четырехступенчатый способ перманентной завивки волос состоит в том, что в I ступени волосы размягчаются восстанавливающим, лучше щел. р-ром тигликолевой к-ты, во II ступени споласкиваются водой, в III ступени закрепляются окислителем и в IV ступени

окончательно промываются подкисленной водой, содержащей Al-соли, K-тарtrat или дубильную к-ту (лучше водн. р-ром органич. к-т). Обработку рекомендуется проводить при 20—40°. Н. Ф.

**73036 П. Дезодорирование крема** (Deodorising cream) [The A. P. V. Co. Ltd]. Австрал. пат. 166786, 23.02.56

Метод дезодорирования крема заключается в ступенчатой (2 и более) перегонке с водяным паром при различных давлениях. Крем и водяной пар проходят противотоком. О. С.

**73037 П. Косметический продукт.** Гоброн (Produit cosmétique. Gobron Kack) [Ets Helena Rubinstein]. Франц. пат. 1096421, 21.06.55 [Ind. parfum., 1955, 10, № 12, 519 (франц.)]

В косметич. препарат для кожи прибавляют живые молочнокислые бактерии (*Lactobacillus acidophilus*) в кислой питательной среде с нужным кол-вом бактериостатич. агента для стабилизации ферментации. Е. К.

См. также: Эфирные масла 71837; 21171—21175 Бх

## КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

**73038. Эластомеры.** Фишер (Elastomers. Fisher Harry L.), Industr. and Engng. Chem., 1955, 47, № 9, Part 2, 1963—1972 (англ.)

Обзор работ за 1953—1955 гг. по общим вопросам, НК, СК, в том числе новым силиконовым каучукам, латексу, физ. свойствам, смешению, вулканизации, старению, физ. и хим. методам исследования, сажам, регенерации. Библ. 173 назв. В. Ш.

**73039. Прямое определение каучукового углеводорода в каучуке кок-сагыза.** Ли Цзэн-гуй (直接測定青橡膠草生膠中橡膠烴含量. 李增貴), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1954, 20, № 2, 102—107 (кит.; рез. англ.)

Приведен метод быстрого и точного определения путем бромирования. Фактор перехода от бромиды каучука к каучуку, равный 0,298, хорошо согласуется с теоретич. величиной. М. Л.

**73040. Является ли пенная резина действительно резиной?** Фишер (Ist Schaumgummi wirklich Gummi? Fischer A.), Orion, 1955, 10, № 23-24, 989—993 (нем.)

Популярная статья о получении и свойствах латексной губки из натурального и синтетич. латексов. М. М. **73041. Применение радиоактивности в резиновой и пластмассовой промышленности.** Шпет (Anwendungen der Radioaktivität in der Gummi- und Kunststoffindustrie. Späth W.), Gummi und Asbest, 1956, 9, № 3, 122—124 (нем.)

Обзор докладов на совещании по применению радиоактивности в резиновой и пластмассовой промышленности в США в октябре 1955 г. Основные темы: безопасность работы при использовании различных радиоактивных материалов, проникающих в виде пыли, газа, пара или тумана, либо попадающих через пищу; удаление или хранение жидких отходов с длительным периодом полураспада; оборудование лабораторий. Влияние облучения на свойства высокополимеров; получение полимеров с высокой стойкостью к действию излучений. Применение изотопов для исследования износа пресс-форм, миграции мягчителей в кабельной изоляции и диффузии ингредиентов в резине. М. М.

**73042. Достижения в области синтетического каучука.** Нолтон (Developments in synthetic rubber. Naughton W. J. S.), Rubber J., 1956, 130, № 10, 260, 262—264, 265 (англ.)

Обзор свойств ряда СК и перспективы получения новых полимеров. В. К.



**73043. Химические новинки в области синтетических веществ.** Штёккер (Chemische Neuerungen auf dem Kunststoffgebiet. Stoeckert K.), Gummi und Asbest, 1956, 9, № 3, 118—122 (нем.)

Обзор новых СК, пластмасс, синтетич. волокон. Библ. 34 назв. М. М.

**73044. Америкпол — новый синтетический «натуральный каучук».** Свэрд (Ameripol — det nya syntetiska «naturgummit». Swärd Gunnar), Plastvärlden, 1956, 6, № 2, 58 (швед.)

Получен синтетич. *цис*-1,4-полиизопрен (Ameripol SN-A компании B. F. Goodrich Co.), сходный с НК по данным ИК-спектрографии, микроскопич. и рентгеноструктурного анализа, поведения при низких т-рах, осмотич. давления и вязкости р-ров, а также по гистерезисным свойствам. Отсутствие белков и жирных к-т компенсируется введением стеариновой к-ты и соевого лецитина с 5% триэтанолamina. Ходимость в дорожных условиях грузовых покрышек из америкпола составила 85% ходимости покрышек из НК, автобусных покрышек 120% от ходимости покрышек из НК; стеновые испытания никакой разницы в ходимости не обнаружили. В. К.

**73045. Морфология синтетического *цис*-полиизопрена («кораллового» каучука).** Хаузер (The morphology of synthetic *cis*-polyisoprene (coral rubber). Hauser Ernst A.), Rubber Age, 1956, 78, № 6, 881—885 (англ.)

Проведено сравнительное морфологич. изучение пленок из НК и синтетич. *цис*-полиизопрена («кораллового» каучука) с помощью микроскопа Ультропак и электронного микроскопа. Оба каучука имеют аналогичную структуру, состоящую из небольших пленок, соединенных широкими цепочками, и большого кол-ва переплетенных тонких нитей, на которых находятся весьма мелкие шарики. Влияние вальцевания на структуру также одинаково для обоих каучуков. И. Т.

**73046. Силиконовый каучук повышенной термостойкости.**—(High-temperature silicone rubber.—), Mech. Engng, 1955, 77, № 7, 598 (англ.)

Новый тип силиконового каучука «класс 700» сохраняет гибкость при 315° в течение > 150 час. Другие свойства этого полимера — озоностойкость, стойкость к атмосферным воздействиям и старению, малая влагоемкость и морозостойкость — не отличаются от свойств других силиконов. Новый полимер каландруется и шпирцуются; может применяться для герметизации дверей печей и т. п. А. Ф.

**73047. Коллоидная природа каучука.** Схон (Die kolloide Natur des Kautschuks. Schön Teodor G. F.), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 1, WT17-WT18 (нем.)

Новые методы измерения размера каучука в латексе и в сажевых вулканизатах показывают, что наиболее часто встречающиеся частицы диам. 600 Å представляют собой систему, состоящую из частиц диам. 150—200 Å. Мол. вес этих первичных элементов 1—2 млн., т. е. соответствует мол. весу, полученному для НК в р-ре. Под действием механич. усилий эти частицы деформируются. В вулканизатах присутствует та же тончайшая структура. Пластичность, смещение и вулканизация способствуют частичному разрушению вторичной структуры и почти не затрагивают частиц с диам. 150—200 Å. Макромолекулы НК представляют собой сферо-коллоидные первичные частицы, агрегирующиеся в латексе в большие, также сферич. частицы, величина которых определяется процессами биосинтеза. Введение наполнителей приводит к разрушению вторичных агрегатов и расположению освобожденных молекул на поверхности наполнителей. В ненаполненных вулканизатах разрушенные вторичные образования вновь агрегируются. При вулканизации возможно изменение как

внутри молекул, так и прочное связывание в точках их соприкосновения. Большинство свойств каучука зависит как от молекулярной структуры, так и от межмолекулярного взаимодействия коллоидного характера. Предлагаемая теория не опровергает молекулярно-кинетич. теорий эластичности каучука, но дополняет их. М. М.

**73048. Резина и реология.** Фурукава (ゴムとレオロジー. 古川淳二), 日本ゴム協会誌, Нихон гому кёкайш, J. Soc. Rubber Ind., 1955, 28, № 2, 95—102 (япон.)

Обзор. Библ. 9 назв. Цой Чан Дю  
**73049. Бактерицидные свойства резины и латексной губки.** Ламмерс (Bakterizide Eigenschaften von Gummi u. Schaumgummi. Lammer's Theo), Gummi und Asbest, 1956, 9, № 2, 72 (нем.)

Латексная губка и твердая резина из НК обладают значительным бактерицидным действием, сохраняющимся при кипячении; оно уменьшается лишь при нахождении резины в металлич. сосуде в течение нескольких часов при 56° и при обработке H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. При соприкосновении с жидкостями, содержащими белок, латексная губка не теряет своей биологич. активности. Степень бактерицидного действия зависит от вида бактерии. М. М.

**73050. Газопроницаемость резин и уплотнение газообразных сред резиновыми прокладками.** Барнетев

Г. М., Хим. пром-сть, 1955, № 8, 463—465

Натекание газа через прокладку (П) может идти либо вследствие его проникновения в месте контакта П со стенкой, либо вследствие диффузии через резину. Первое наблюдается при сжатии П на 10—20% и исключается применением вакуумной смазки. Деформация П сверх оптимальных 20—30% вызывает ее быстрое усталостное разрушение. Безканавочные фланцы рассчитываются по формуле  $C = 2\pi R P d \lambda^2 \Delta P / t_0$  (РЖХим, 1956, 20666), получившей хорошее эксперим. подтверждение, где  $C$  — скорость натекания газа см<sup>3</sup>/час.  $P$  — константа газопроницаемости см<sup>3</sup>/см час атм.,  $R$  — средний радиус П см.,  $\Delta P$  — разность давлений газа атм.,  $\lambda$  — относительная толщина деформированной П. Для фланцев с канавками ф-ла дает ориентировочные значения скорости натекания. В. К.

**73051. Огнестойкие резины.** Мокс, Моррелл (Fireproof rubbers. Moakes R. C., Morrell S. H.), Trans. and Proc. Instn. Rubber Ind., 1955, 31, № 6, P179—P193 (англ.)

Для повышения огнестойкости резины в рецептуре ремневых смесей НК заменяют полихлорвиниловыми полимерами (ПХВ). Испытания на огнестойкость проводились двумя методами: а) по отсутствию воспламенения при трении ремня шириной 150 мм о шкив диам. 200 мм с числом оборотов 180—200 об/мин, углом охвата 180° при натяжении 32 кг; б) по прекращению горения образца в пределах 3 сек. после выведения образца размером 25×300 мм из пламени горелки Бартеля. Смесей, полученные из НК и твердого ПХВ, дают плохие физ.-мех. показатели, введение ПХВ в виде латекса (Geop 652 — сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и третьего компонента неизвестного состава) приводит к удовлетворительным результатам, но смеси быстро твердеют при старении по Гиру. Из-за низких физ.-мех. показателей смесей были отклонены Geop 63 в виде латекса, Geop 205 и сарановый сополимер. Продолжают тлеть после выделения из пламени смеси, содержащие ПХВ и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наиболее удовлетворительные результаты дали смеси на основе пластифицированного Geop 200×20 (смешение с НК, пластификатором, сажой на вальцах при 100°, введение остальных ингредиентов при 60°). Были приготовлены два пятислойных ремня: один с фрикционной и обкладочной смесью, содержащей ПХВ, другой — с фрикционной смесью из 100% НК. Первый более огнестоек, но

менее гибок, второй рекомендован в произ-во. Для дальнейшего улучшения в качестве мягчителей наряду с триэтилфосфатом, применяют трихлорэтил- и трихлорпропилфосфат, снижающие жесткость и повышающие огнестойкость. Перспективным является применение в огнестойких смесях дегидрохлорированного полихлорвинила (содержание Cl на ~ 2% меньше, чем в исходном в-ве), который вулканизуется ускорителями в присутствии или отсутствии S и допускает выемку изделий из пресс-форм в горячем состоянии. В. К.

**73052. Простой метод прямого определения газопроницаемости вулканизатов.** Эдуардс (A simple direct method for measuring the permeability of rubber vulcanizates to gases. Edwards D. C.), Rubber Age, 1956, 78, № 4, 550—552 (англ.)

К круглой пластинке вулканизата, диам. 94 мм и толщиной 0,25—0,75 мм, с одной стороны подводится избыточное давление соответствующего газа. Пространство по другую сторону пластинки очень мало и соединено с горизонтально расположенным градуированным капилляром, заполненным жидкостью. В случае воздуха применяют моноэтиловый эфир диэтилглицоля. Кол-во проникшего газа в  $\text{см}^3$  непосредственно измеряется по объему вытесненной жидкости, и газопроницаемость рассчитывается в  $\text{см}^3/\text{сек}$  газа, прошедшего через  $1 \text{ см}^2$  пластинки, толщиной в 1 см при разности давлений в 1 атм. Указанным способом была исследована газопроницаемость вулканизатов из нитрильного каучука и бутылкаучука в интервале 40—80°. Ошибка в трех определениях не превышает 3%. Время, требуемое для испытания, не более 180 мин. и снижается до 90 мин. с повышением температуры. В. К.

**73053. Опыты по пластикации натурального каучука.**

Имаса (天然ゴムの可塑化に関する実験・今瀬一郎), Япон. Гому Кэйкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1954, 27, № 5, 322—329 (япон.)

При пластикации НК на вальцах большое влияние оказывают т-ра пластикации и зазор между вальцами, а также пластификаторы. При использовании последних их влияние зависит от применяемого кол-ва. Обычно с его увеличением процесс пластикации идет более интенсивно, но для некоторых пластификаторов имеется optimum дозировки. Последний определяют по эффективности и экономичности. Обычно пластификатор вводят в кол-ве 0,3—0,5 вес. ч., считая на каучук. Необходим подбор рациональной т-ры пластикации. Охлаждение на трудноохлаждаемых вальцах можно осуществить за счет разбрызгивания воды по поверхности каучука. Склонность к скорчингу пластифицированного каучука уменьшается с увеличением пластичности. Ц. Ч.-Д.

**73054. Термическая вулканизация. Бострём** (Die Warmvulkanisation. Boström Siegfried). Gummi und Asbest, 1953, 6, № 9, 382—383 (нем.)

Окончание обзора. Библ. 18 назв. Начало см. РЖХим, 1956, 23783. М. М.

**73055. Определение серы в вулканизатах титрованием в поле высокой частоты.** Ямадзи (高周波滴定による加硫ゴム中のイオウの分析・山路功), Япон. Гому Кэйкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, 28, № 12, 805—809, 860 (япон.; рез. англ.)

При определении свободной S ацетоновый экстракт окисляют обычными методами до иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , разбавляют и нейтрализуют. Добавляют этиловый спирт до содержания 35—45% и титруют 0,05 N или 0,02 N р-ром  $\text{BaCl}_2$  в поле высокой частоты. При определении общей S р-р, содержащий ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , перед титрованием пропускают через колонку с катионообменной смолой для освобождения от мешающих катионов. Метод является точным и более быстрым, чем весовой. И. Т.

**73056. Вулканизационные характеристики ряда 4-метил-5-замещенных 2-тиазолтиолов и их производных.** Крид, Д'Амико, Харман, Зерб (Vulcanization

characteristics of a series of 4-methyl-5-substituted-2-thiazolethiols and their derivatives. Creed K. E., Jr, D'Amico J. J., Harman M. W., Zerbe R. O.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 4, 808—816 (англ.)

Производные 4-метил-2-тиазолтиолов (I), имеющие в положении 5 карбометокси-, карбоэтокси- или ацетильную группы, обеспечивают получение резин из НК с высокими модулями и сопротивлением разрыву, однако смеси подвержены преждевременной вулканизации. 5-гидрокси-I не является ускорителем, но обеспечивает медленную вулканизацию в комбинации с дифенилгуанидином (II). Аналогичными свойствами обладают Zn-соли I и дисульфиды. Все соединения активизируются в присутствии II. 5-карбометокси-, 5-карбоэтокси- и 5-ацетил-4-метил-2-тиазолилмеркапто-S-триазины являются слабыми ускорителями, дающими резины с модулями и сопротивлением разрыву такими же, как в резинах с альтаксом, но смеси подвержены преждевременной вулканизации. Cd-соли производных I являются слабыми ускорителями в смесях из GR-S, 5-карбометокси- и 5-карбоэтокси-4-метил-2-тиазолсульфенамиды (III) эквивалентны по своему действию сантокуру (IV), за исключением диэтилсульфенамидов, дающих больший скорчинг. 5-карбоэтокси-4-метил-2-тиазолсульфенамиды дают смеси, более подверженные скорчингу, чем смеси с IV. Комбинация 2-меркапто-4-метил-5-тиазолкарбоновой к-ты с одним из следующих ускорителей: II, Л-32 (смесь бутиральдегида и бутилден-анилина), PbO, тиурам, 1,3-бис-(2-бензотиазидил меркаптометил)-мочевина, тетраметилтиураммоносульфид или каптакс является ускорителем более замедленного действия, чем один каптакс, и обеспечивает получение резин из НК с высокими модулями и сопротивлением разрыву. Резины из НК, содержащие III с морфолинил- и трет-бутил-заместителями при N, обладают меньшим теплообразованием и усадкой при многократных деформациях сжатия, чем резины с IV. Сопротивление старению резин такое же, как в случае IV. Недостатками резин, полученных с этими ускорителями, является низкое сопротивление раздиру и резкое снижение сопротивления многократным деформациям изгиба после теплового старения. Описан синтез 5-карбоэтокси-4-метил-2-тиазолтиола, 2,2'-дитио-бис-(5-карбоэтокси-4-метилтиазола), тиазолилмеркапто-S-триазин-ов, хлоралкенил-5-замещ. тиазолтиолов и сульфенамидных производных. И. Т.

**73057. Эбонит. Питерс** (Hard rubber. Peters Henry), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 9, part 2, 2020—2022 (англ.)

Обзор за 1951—1954 гг. Библ. 33 назв. В. III.

**73058. Некоторые проблемы химии каучука. VII. Старение вулканизатов с низким содержанием серы.** Педерсен (Nogle problemer fra gummiets kemi. VII. Ageing properties of low sulphur rubber vulcanisates. Pedersen H. Leth), Kemis, 1954, 35, № 10, 73—75 (дат.)

Часть VI см. РЖХим, 1955, 38766.

**73059. Резина в самолетостроении.** Курода (航空機用ゴム及び部品・黒田長治), Япон. Гому Кэйкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1956, 29, № 2, 95—97 (япон.)

**73060. Об использовании резины и пластмасс в качестве изоляционного материала для электрических проводов.** Таниока (電線絶縁材料としてのゴム及びプラスチックについて・谷岡良雄), Электротехн. журн., 1954, 74, № 9, 1125—1138 (япон.)

Обзор. Библ. 35 назв. Ц. Ч.-Д.

**73061. Прорезиненные ткани.** Вольф (Gummierte Stoffe. Wolf Leo), Prakt. Chem., 1956, 7, № 2, 51—54 (нем.)

Обзор произ-ва прорезиненных тканей. Из новых процессов отмечается покрытие тканей пенистой резиной, путем непрерывного нанесения на ткань вспененной латексной смеси, содержащей быстродействующие (при попадании в термокамеру) желатинирующие агенты. В дальнейшем возможны вулканизация радиоактивным излучением, применение новых текстильных материалов, СК и пластиков для их покрытия, а также изменение свойств существующих материалов облучением.

М. М.

**73062. Нетканый, скрепленный резиной, материал. Часть 1. Производство на опытном заводе. Стокс, Уокер** (Non-woven rubber bonded fabrics. Part 1. Pilot plant production. Stokes S. C., Walker A. R.), Text. Mercury and Argus, 1955, 133, № 3473, 761—763 (англ.)

Волокно проходит оплелер, кардочесальную машину и попадает на холстообразующую машину, после чего пропитывается или покрывается латексом, затем проходит через обрезающие валы, где отжимается влага, сушится, каландруется и вулканизуется. Сконструирован непрерывно действующий агрегат. Можно использовать любые волокна: шерсть, хлопок, волос, синтетич. волокно и т. д.

М. М.

**73063. К вопросу о механизации де вулканизации. Стаффорд, Райт, Сарджент** (Contribution to the mechanization of devulcanisation. Stafford W. E., Wright R. A., Sargent D.), Rubber J., 1956, 130, № 11, 262, 294—296 (англ.)

Незаполненные резины из НК, вулканизованные с тиурамом без S, с каптаксом и с S без ускорителя при 140° в оптимально подвергались регенерации обработкой в автоклаве 16 час. при 191° водяным паром или 3%-ным водн. р-ром NaOH, или при нагревании в плотно закрытых формах в печи 16 час. при 191°. В вулканизатах после обработки определялась общая, связанная и сульфидная S, хлф. экстракт, связанная S, перешедшая в хлороформный экстракт и остающаяся в нерастворимой части. Наиболее резкой деструкции при всех указанных способах обработки подвергается тиурамовый вулканизат, что объясняется небольшой густотой сетки и отсутствием S, способной производить эффект довулканизации. Во всех случаях кол-во ZnS после обработки увеличивается, даже когда свободная S предвременно удаляется из вулканизата кипячением с Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Отношение связанной S в нерастворимой части к связанной S в хлф. экстракте в серных вулканизатах меняется от 2,32 до 1,05 и значительно ниже, чем указывается в литературе (7—10).

И. Т.

**73064 Д. Влияние каучуков и дисперсных наполнителей на релаксационные и равновесные свойства резин. Вишницкая Л. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н. Моск. ин-т тонкой хим. технол., Н.-и. ин-т резин. пром-сти, М., 1956

**73065 Д. Структурные изменения каучуков в процессах производства и эксплуатации резины. Кармин Б. К.** Автореф. дисс. докт. хим. н. Н.-и. физ.-хим. ин-т, Н.-и. ин-т шин. пром-сти, М., 1956

**73066 Д. Кристаллогидраты — как порообразователи. Солдатенко Б. Т.** Автореф. дисс. канд. техн. н. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М., 1956

**73067 П. Усовершенствование резиновых ячеистых изделий и способа их изготовления. Талалай, Коффи, Талалай** (Perfectionnements aux produits cellulaires comprenant le caoutchouc et à leur procédé de fabrication. Talalay A., Coffey W. D., Talalay J. A.), Франц. пат. 1095894, 7.06.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 12, 1167 (франц.)]

Для получения губчатой резины с большим сопротивлением сжатию (определяемым по нагрузке, требу-

мой для сжатия до 75% начальной высоты при помощи круглого диска площадью в 322,5 см<sup>2</sup>), вулканизованное изделие, полученное из вспененного латекса, напр. GR-S, погружают в разб. латекс, содержащий усилитель — дисперсию колл. кремнезема (напр., Лудокс, см. пат. США 2574902). Избыток латекса удаляют каландрованием, а отложение, остающееся на стенках ячеек, вулканизируют.

**73068 П. Усовершенствование мебельной обивки и ее изготовления. Говард** (Blocs de capitonnage perfectionnés et perfectionnements apportés à leur fabrication. Howard Arthur Hairlok Co. Ltd. [Tesfoam Ltd.], Франц. пат. 1097230, 1.07.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, 33, № 1, 108 (франц.)])

Для получения волокон и эластич. связующего сухих пластин процесс ведут в 2 стадии: на рыхлые перемешанные волокна наносят связующий материал так, что он их покрывает не полностью; затем волокна подвергают другой обработке так, что они пропитываются относительно полно и равномерно. Если связующим в-вом является вулканизованный или невулканизованный латекс, перед второй стадией обработки массу следует высушить или вулканизовать.

М. Л.

**73069 П. Способ получения эластических каучукоподобных продуктов. Пипенбрик, Петерсен, Байер, Мюллер** (Verfahren zur Herstellung kautschukelastischer Produkte. Piepenbrink Hans Frank, Petersen Siegfried, Bayer Otto, Müller Erwin) [Farbenfabriken Bayer A.-G.], Пат. ФРГ 905787, 4.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 23, 5190 (нем.)]

Дополнение к пат. ФРГ 883347 (РЖХим, 1956, 33933). Каучукоподобные эластич. продукты получают преимущественно из линейных алифатич. сложных полиэфигов и диизоцианатов, при этом, члены цепи, состоящие, по крайней мере, из двух колец, конденсированных в о-положении, полностью или частично включены в сложный полиэфир. Пример: полиэфир из 1,4-нафталиндикарбоновой к-ты и гликоля обрабатывают толуилендиизоцианатом; другой полиэфир получают конденсацией имида N,N'-диэтокси-1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой к-ты (из диангирида и этаноламина) с адипиновой к-той и гликолем, обработанным при 140° гексаметилендиизоцианатом. Введение на вальцах 5% сажи улучшает физ. свойства полимера.

М. Л.

**73070 П. Способ термической пластификации сополимеров из бутадиена и акрилонитрила или стирола. Фогес, Эльстерман** (Verfahren zur thermischen Erweichung von Mischpolymerisaten aus Butadien und Acrylsäurenitril oder Styrol. Voges Heinrich, Elstermann Paul) [Märkische Kabelwerke A.-G.], Пат. ФРГ 896556, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 9, 2070 (нем.)]

Перед термич. пластификацией сополимер обрабатывают дибензотиазилдисульфидом или меркаптобензотиазолом в виде р-ра в органич. р-рителе или водн. дисперсии в присутствии смачивающего агента.

Я. К.

**73071 П. Ингредиенты для заменителей каучука. Еникке** (Zusatzmittel für Kautschukaustauschstoffe. Eynicke Johannes) [Deutsche Shell Akt.-Ges. Hamburg und Metallgesellschaft Akt.-Ges.], Пат. ФРГ, 932985, 15.09.55

В качестве пластификаторов, эластификаторов, мягчителей, агентов набухания и разбавителей для заменителей каучука, получаемых полимеризацией, главным образом, простых олефинов с небольшим кол-вом диолефинов рекомендуется частично ненасыщ. растворимые в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> углеводороды или их смеси, получаемые при переработке жидких или твердых горючих. Эти в-ва получают при дегидрировании натуральных или синтетич. горючих, напр. при крекинге. Применимы также отходы при очистке минер. масел селективными



р-рителями при  $H_2SO_4$  с последующим ее отделением, нейтральной, гидролизом и (или) дистилляцией. М. М. 73072 П. Способ замедления преждевременной вулканизации резиновых смесей. Харбисон (Method for retarding prevulcanization of rubber mixes. Harbison L y n n) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США, 2727014, 13.12.55.

В смеси, содержащие печную сажу с  $pH > 8$ , органич. ускоритель и S, добавляют органич. противокислитель и замедлитель преждевременной вулканизации, ф-лы (I), где X — H, галогид, алкил или алкоксирадикал с 12 атомов C,  $NO_2$  или CN, а  $n = 1$  или 2. И. Т.

73073 П. Приготовление кетон-диариламинных противокислителей (Manufacture of ketone diarylamine antioxidants) [Unite States Rubber Co.]. Англ. пат. 714216, 25.08.54.

В качестве противокислителя применяют жидкий циклич. продукт конденсации модифицированного олефином алифатич. кетона с диариламином. В. Ш.

73074 П. Слоистые материалы, способ и аппаратура для их получения (Laminated materials and method and apparatus for making same) [Brigos Manufacturing Co.]. Англ. пат. 718229, 10.11.54.

Для слоистых покрытий автомобильных сидений и спинку применяют связывающее в-во, гибкое в вулканизованном состоянии. Способную к деформации прокладку помещают между покрытием и нижним слоем. Связывающее в-во накладывают на нижний слой или на прокладку или на оба вместе и вулканизуют при нагревании в прессе. Гибкая связь образуется за счет каучукоподобного связывающего в-ва, смешанного с фенольной смолой. Жидкое покрытие готовят смешением в воде 22—28 вес. % резинового клея, состоящего из 3 вес. ч. СК, НК или латекса, 1 вес. ч. смолы или канифоли и 5—11 вес. ч. фенольной смолы. Последняя содержит термореактивную смолу типа фенол- или мочевиноформальдегидной. В. Ш.

См. также: Каучук, история 70744. Хлоркаучук 73217. Бутадиенстирольный сополимер 71854. Силиконовый каучук 73155. Привитые сополимеры 71244. Полиуретановый каучук 73103. Пленкообразование 71860. Газопроницаемость 71072. Разрыв резины 71868. Эбонит 73773. Старение 71861. Резиновая обувь 73913. Губка 73118. Изоляционный материал 73744. Гуттаперча 73177.

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

73075. Промышленность пластических масс в Европе и нефть. Майор (L'industrie européenne des matières plastiques et le pétrole. Mayor Y.), Ind. pétrole, 1956, 24, № 1, 41, 43 (франц.)

73076. Обзор технической выставки «Пластические массы 1955» в Дюссельдорфе. Эскалес (Das Beste aus Kunststoffen. Rückblick auf die Fachmesse und Leistungsschau «Kunststoffe 1955» vom 8. bis 18. Oktober 1955 in Düsseldorf. Escalles E r i c h), Kunststoffe, 1955, 45, № 12, 545—575 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

73077. Новые методы исследования высокополимеров. Марк (Neue Methoden zur Untersuchung von Hochpolymeren. Mark H.), Kunststoffe, 1954, 44, № 12, 577—578 (нем.)

73078. «Нерв» пластических масс. Опыт сопоставления материалов. Аше (Le «nerf» des matières plastiques. Une étude de comparaison des matériaux. Asche R. E.), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 6, 19—20 (франц.)

«Нерв» — величина, характеризующая работу, совершаемую над 1 кг материала при упругой обратной де-

формации. По величине «нерва» пластич. массы значительно превосходят металлы, что позволяет выявить их относительные достоинства, несмотря на высокую стоимость, в сравнении с металлами. И. Р.

73079. Замечания о пластических массах, применяемых в медицине и хирургии. Марсенак, Борде, Жонде (Notions techniques sur les principales matières plastiques utilisées en médecine et chirurgie. Marcenac N., Bordet R., Jondet A.), Recueil méd. vétérin., 1954, 130, № 7, 413—428 (франц.)

73080. Пластические массы как конструкционные материалы. Крекелер, Пейкерт (Kunststoffe als technische Konstruktionswerkstoffe. Krekeler K., Peukert H.), Ind.-Anz., 1955, 77, № 15/16, 217—219 (нем.)

Рассмотрены физ.-мех. свойства пластич. масс и основные области их применения в качестве конструкционных материалов. Отмечено, что произ-во пластмасс в ФРГ в 1953 г. составило 158% к произ-ву всех цветных металлов, достигнув 180,6 тыс. м<sup>3</sup> и продолжает расти. И. Р.

73081. Термомеханический метод изучения высокополимеров. Каргин В. А., Штединг М. Н., Хим. пром-сть, 1955, № 2, 10—15

Приведены примеры применения термомеханич. метода исследования (зависимость деформации от т-ры) для ряда полимеров и показана возможность использования метода для оценки технологич. свойств полимеров и разработки рациональных рецептур композиций. Л. И.

73082. Ползучесть пластиков под нагрузкой и ее измерение при помощи реографа, Фабр (Le fluage des plastiques et sa mesure au moyen du rhéographe modèle C. E. M. P. Fabre G.), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 7, 33, 35, 37, 39 (франц.)

Описана конструкция и приведены примеры использования реографа для определения гистерезиса, релаксации и ползучести пластиков под нагрузкой. Н. А.

73083. Точность определения некоторых химических свойств пропиточных электроизоляционных материалов. Дрысь (Dokladné oznaczeni niektórych chemicznych własności syciw elektrotechnicznych. Dryś B o l e s ł a w), Przegl. elektrotechn., 1955, 31, № 7, 455—458 (польск.; рез. русск., англ.)

Погрешность анализов пропиточных электроизоляционных материалов (масел, вазелина, кабельных заливающих масс, хлорированного нафталина и др.) зависит от абс. значения определяемой величины. Приведены данные, характеризующие погрешность при определении кислотного числа, числа омыления, содержания смол, в-в растворимых в водн.-спирт. КОН, содержания твердых асфальтов, зольности. Л. П.

73084. Характерные реакции для идентификации поливиниловых и полиакриловых соединений. Рат (Reaktionsweise und Erkennung von Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen im Rahmen der Appretur- und Faseranalyse. Rath H.), Textil-Rundschau, 1954, 9, № 4, 196—201 (нем.)

Описаны способы идентификации различных поливиниловых и полиакриловых соединений с помощью специфич. цветных реакций. Г. С.

73085. Пластмассы. I. Полиэтилен. Смит (Know your plastics. I. Polyethylene. Smith James D.), Pract. Plastics, 1955, 6, № 4, 7, 8, 27, 28 (англ.)

В популярной форме изложены различные методы получения и полимеризации этилена, свойства и способы переработки полиэтилена и области его применения. Л. П.

73086. Литые полиэтилена под давлением. Шаупп (Spritzgußtechnik von Polyäthylen. Schaupp Fritz), Kunststoffe, 1954, 44, № 8, 365—366 (нем.)

Кратко изложены особенности технологии литья полиэтилена под давлением. С. П.

**73087. Жесткие поливинилхлоридные прессованные материалы.** Сирамацу, Хасимото, Нараба, Кудо (Rigid vinyl molding materials. Shiramatsu Toyotaro, Hashimoto Shuzaburo, Naraba Tsuneo, Kudo Tetsuo), Repts Electr. Commun. Lab., Nippon Telegr. and Teleph. Public Corp., 1954, 2, № 3, 1—6 (англ.)

**73088. Пасты для литья из поливинилхлорида.** Роуленд (Compounding of PVC pouring pastes. Rowland Jaffrey), Rubber and Plast. Age, 1954, 35, № 10, 493—494 (англ.)

Описаны типы, свойства и методы переработки литевых паст, содержащих поливинилхлорид. Л. П.

**73089. «Дышащая» поливинилхлоридная пленка.** Эскалес (Atmende PVC-Folie. Escalles), Kunststoffe, 1954, 44, № 2, 61 (нем.)

Американской фирмой «The Goodyear Tire and Rubber Co.» выпущена микроперфорированная поливинилхлоридная пленка, имеющая ~ 10 сужающихся к одной стороне пленки пор на 1 см<sup>2</sup>. Пленка не пропускает воду, но газопроницаема. И. Р.

**73090. Об эффективности отдельных веществ как пластификаторов для эйколлоидов.** I. П. Тиниус (Zur Kenntnis der Wirksamkeit einiger Substanzen als Weichmacher für Eukolloide. I. II. Thinius K.), Chem. Technik, 1954, 6, № 5, 287—293; № 6, 330—335 (нем.)

Часть I. Рассмотрена с коллоидно-хим. точки зрения система поливинилхлорид — р-ритель и описаны свойства пленок из пластифицированного и непластифицированного поливинилхлорида, отлитых из р-ров, эмульсий или паст.

Часть II. Описаны свойства эфиров тиодигликолевой к-ты и эфиров тетрагидрофурурилового спирта и рассмотрены свойства поливинилхлоридных пленок, содержащих указанные типы пластификаторов. Л. П.

**73091. Положение полиакрилатов среди термопластов.** Кауттер (Die Stellung der Polyakrylate unter den Thermoplasten. Kautter C. T.), Kunststoffe, 1955, 45, № 4, 131—136 (нем.)

В результате сравнения механич. диэлектрич. и оптич. свойств, способности к переработке и устойчивости к старению полиакрилатов и полиметакрилатов со свойствами других термопластов сделан вывод, что по прозрачности, погодостойкости и легкости переработки эти полимеры превосходят все другие типы термопластов. Л. П.

**73092. О полимеризации винилацетата.** Влияние уксусной кислоты, воды, ацетона и этилендиациетата на скорость полимеризации винилацетата. Капитани, Имперьяле (Sulla polimerizzazione dell'acetato di vinile. Influenza dell'acido acetico, dell'acqua, dell'acetone e del diacetato di etilidene sulla velocità di polimerizzazione dell'acetato di vinile. Capitani C., Imperiale P.), Chimica e industria, 1955, 37, № 8, 622—625 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Установлено, что из примесей, которые могут находиться в винилацетате ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и этилендиациетат), только первые два при содержании > 1% замедляют процесс блочной полимеризации винилацетата в присутствии перекиси бензоила. Вода, присутствующая в кол-ве, соответствующем пределу растворимости (~ 0,52%) и этилендиациетат в кол-ве 5%, на скорость полимеризации винилацетата практически не влияют. Л. П.

**73093. Поливинилацетатевые смолы.** Джонс (The polyvinyl acetal resins. Jones W. T.), Rubber and Plast. Age, 1954, 35, № 9, 443—444, 445 (англ.)

Описаны способы получения, основные свойства и области применения поливинилацетатевых смол. Е. Х.

**73094. Эпоксидные смолы.** Канто (エポキシ樹脂・垣内弘), 日本ゴム協会誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, 28, № 4, 237—246 (япон.)

Обзор методов получения и свойств эпоксидных смол. Библ. 23 назв. В. И.

**73095. Компаунды на основе эпоксидных смол для герметизации схем и деталей.** Джавиц (The epoxy-resin system for embedded circuits and components. Javit Alex. E.), Electr. Manufact., 1955, 55, № 4, 74—87 (англ.)

Герметизация терморезистивными компаундами применяется для многих узлов и деталей электрооборудования. Новая эпоксидная смола имеет повышенную теплостойкость (класс «В» изоляции) за счет применения новых отверждающих агентов, однако эта смола имеет большую усадку и меньшую адгезию. Применением пластификаторов и подбором отвердителей можно осуществить герметизацию крупногабаритных деталей. Для предотвращения растрескивания компаунда его коэфф. расширения должен быть близким к коэфф. расширения заливаемых деталей или смола должна быть достаточно эластичной, чтобы компенсировать разницу в термич. расширении. Большие трудности представляют выбор материала для форм и технология герметизации. В качестве материалов для форм рекомендуются низкоплавающие сплавы, нержавеющая сталь и другие металлы, иногда с применением спец. смазок, а также тефлон и виниловые смолы. В настоящее время развивается применение автоматич. и полуавтоматич. методов герметизации и использование для отверждения ВЧ-нагрева, причем время отверждения может быть снижено до 2 мин., а при увеличенном кол-ве катализатора даже до 20—30 сек. Эпоксидные компаунды позволяют защищать чувствительные электродетали от вибрации и механич. повреждений, имеют высокое сопротивление и хорошую вязкостность, позволяют упростить конструкцию и скрепить металл. детали благодаря высокой адгезии. К недостаткам этих компаундов относятся: большая экзотермичность р-ции при быстром отверждении и необходимость тщательного контроля процесса. Приведены данные по электроизоляционным свойствам эпоксидных смол и кратко охарактеризованы результаты испытаний моторов с обмотками, компаундированными эпоксидными смолами. С. Ш.

**73096. Полиэфирные смолы и слоистые стеклопластики.** Легран (Les résines polyester et les stratifiés verre-résine. Legrand), Bull. Assoc. franc. techniciens. pétrole, 1955, № 112, 381—390 (франц.)

Обзор свойств полиэфирных смол и их применения для произ-ва стеклопластиков. С. И.

**73097. Применение полиэфирных контактных смол алкидного типа в электропромышленности.** Ванчо-Смерчань, Бёди (Alkidi típusú poliészter kontaktgyanták villamosipari felhasználása. Vancsóné Szmercsányi Ibolya, Bódi Etelka), Elektrotechnika, 1955, 48, № 8, 248—255 (венг.; рез. русс., нем., англ.)

Приведены результаты исследований ненаасыт. полиэфирных смол, проведенных в венгерском ин-те пластмасс. Показано, что смолы, содержащие в качестве разбавителя метилметакрилат, при прочих равных условиях имеют вязкость почти вдвое меньшую, чем со стиролом (при содержании мономера 50% от смолы вязкости соответственно составляют 128 и 253 сст, а при содержании мономера 43% — соответственно 219 и 386 сст), повышение т-ры с 20 до 35° приводит к снижению вязкости в 3 раза. Добавление к смоле некоторого кол-ва наполнителей — слюды (25%) и стекла (в виде мелкого порошка) повышает прочность на пробой на 30—40% и почти не сказывается на величине тгδ. Введение наполнителя также резко снижает скачок т-ры при отверждении (без наполнителя максим. т-ра, развивающаяся в отливке достигала через 75 мин. 67,5°, с 25% слюды через 120 мин. достигла 30,5°). Венгерский ин-т пластмасс разработал и применил в отечественной электро-

технич. пром-сти полиэфирные литьевые смолы, пропиточные составы, замазки, стеклотекстолит и клеевые смолы для склейки металла, фарфора и стекла. Л. П.

**73098.** Применение полиэфирных смол в электропромышленности для пропитки и покрытий. Толентино (Le resine gabbropoliestere applicate all'industria elettrica come materiale da impregnazione e rivestimento. Tolentino B.), Materie plastiche, 1954, 20, № 9, 623—628 (итал.)

Описано применение полиэфирных смол фирмы «Монтекати» в электропромышленности для пропитки и компаундирования различных электротехнич. деталей. Кратко охарактеризованы диэлектрич. свойства смол и кварц-компаунда (50% кварца) на их основе. И. Р.

**73099.** Пленка из полиэтилентерефталата. Ди-Джулио (Pellicole di tereftalato di polietilene. Di Giulio E.), Materie plastiche, 1954, 20, № 8, 566—568 (итал.)

Пленка из полиэтилентерефталата выпускается в США и Англии под торговыми названиями «миллар» и «мелинекс» и имеет следующие свойства: сопротивление разрыву  $16-17 \text{ кг/мм}^2$ ; удлинение при разрыве 50—70%; начальный модуль упругости  $350 \text{ кг/мм}^2$ ; диэлектрич. проницаемость при 60 гц 3,2; коэфф. диэлектрич. потерь при 60 гц 0,003, то же при  $10^6 \text{ гц}$  0,015; уд. объемное сопротивление  $10^{11}-10^{10} \text{ ом. см.}$ ; диэлектрич. прочность  $180 \text{ кВ/мм}$  площадь 1 кв пленки толщиной  $25 \mu$ —28,5 м<sup>2</sup>; водопоглощаемость 0,5%; паропроницаемость пленки толщиной  $25 \mu$  при 40° и 100% относительной влажности 1,6 г/м<sup>2</sup>·час. Хорошие физ.-мех. свойства пленки сохраняются в интервале т-р от —60 до 150°. Полимер плавится при 265°, образуя относительно низковязкий расплав, который обычно перерабатывают в изделия непрерывным выдавливанием на червячных прессах. Пленки рекомендуются для применения в электротехнич. пром-сти и для особо прочной упаковки. И. Р.

**73100.** Изменение температуры размягчения фенолформальдегидных смол в процессе отверждения. Цурута, Огано (フェノール樹脂の硬化にともなう軟化温度の變化について・鶴田四郎, 小鹿野うた), 工業化学雑誌, Koré Karaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 6, 474—475 (япон.)

Изучалась зависимость т-ры размягчения от т-ры, при которой проводилось отверждение фенолформальдегидных смол. В. И.

**73101.** Термореактивные смолы. I. Реакция между л-крезолом и формальдегидом в щелочной среде в начальный период образования смолы. Минами, Андо (熱硬化性樹脂に關する研究・第1報・苛性アルカリを觸媒とするバクテゾールとホルマリンとの初期反應について・日波敏郎, 安東忠直), 工業化学雑誌, Koré karaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 10, 738—740 (япон.)

Изучался начальный период конденсации л-крезола и формальдегида при использовании едкой щелочи в качестве катализатора. При проведении р-ции в конц. р-ре щелочи образования метилольных групп не наблюдались. Рассматриваются некоторые вопросы кинетики исследованной реакции. В. И.

**73102.** Полиамиды в промышленности пластмасс. Стинер (Polyamider i plastindustrin. Stiner W.), Plastvärlden, 1955, 5, № 16, 353—354, 357—358 (швед.)

Приведен обзор свойств полиамидов и кратко описаны методы переработки полимеров в изделия путем литья без давления и под давлением, огневым распылением, спеканием, а также путем механич. обработки полуфабрикатов и отливки пленок из р-ров или расплавов. Л. П.

**73103.** Изоцианаты и их применение для клеев, пенопластов и эластомеров.— (Les isocyanates leurs applications dans le domaine des adhésifs des produits el-

lulaires et des élastomères. G. A.—), Rev. prod. chim., 1955, 58, № 1215, 287—292 (франц.)

Описано применение изоцианатов и полиуретанов на их основе для изготовления клеев (из диизоцианатов и полиэфиров), пенопластов и каучуков. Приведены основные физ.-мех. показатели и специфич. свойства перечисленных материалов. Л. П.

**73104.** Улучшение качества стекла обработкой полиорганосилоксанами. Бруннер (Die Verbesserung der Glasqualität mit Silikonen. Brunner Hans), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1955, № 13, 246—247 (нем.)

Применение полиорганосилоксанов для обработки стеклянной посуды позволяет снизить бой бутылок с 0,1—0,3% до 0,014% при розливе. Е. Д.

**73105.** Полисульфидные жидкие полимеры. Порчак, Дворкин (Polysulfide liquid polymers. Iorczak I. S., Dworkin D.), Materials and Methods, 1955, 41, № 5, 110—113 (англ.)

Промышленность выпускает 5 типов полисульфидных жидких полимеров, различающихся между собой по степени полимеризации (мол. в. 600—1000), вязкости (3—15 пуаз) и способности к отверждению. Для модификации эпоксидных смол последние смешивают с полисульфидной смолой с т-рой застывания от +5 до —25°; отверждение модифицированных композиций производят при ~ 20° в присутствии аминов. Полимеры применяются для пропитки кожи, в качестве герметиков, для изготовления печатных валиков и других эластичных изделий. Л. П.

**73106.** Производство вулканфибры. Блажек (Výroba vulkanfibru. Blažek Ladislav), Kozarství, 1955, 5, № 9, 166—167 (чеш.)

В современном произ-ве фибры применяют бумагу из сульфитной целлюлозы, обладающей, наряду с высокой механич. прочностью, также хорошей впитывающей способностью. Обработку бумаги производят при 50—65° р-ром  $\text{ZnCl}_2$  с конц-ией 68—72° Bé (конц-ия 68—71°  $\text{ZnCl}_2$ ) и основностью (кол-во мл 0,1 н.  $\text{HCl}$ , расходуемое на титрование 10 мл р-ра  $\text{ZnCl}_2$ , уд. в. 1,07) 1—3; содержание в р-ре солей  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$  и  $\text{Fe}$  составляет ≤ 2%, а  $\text{Mn}$  ≤ 0,5%. Т-ра валков лежит в пределах 40—80°; отмычку  $\text{ZnCl}_2$  из сырой фибры проводят противотоком. У первой промытой ванны конц-ия  $\text{ZnCl}_2$  составляет 30° Bé, а у каждой последующей — на 5° Bé ниже; длительность выдержки в каждой ванне — 24 часа на 1 мм толщины. Л. П.

**73107.** Белковые пластики. Петри (Kunststoffen op Eiwit-Basis. Petri E. M.), Plastica, 1954, 7, № 9, 449—451 (голл.; рез. англ., франц., нем.)

Получение качеств. белковых пластиков стандартных свойств затрудняется тем, что молекулы белков построены из множества (до 20) различных мономерных звеньев аминокислот и имеют сложную конфигурацию. См. также РЖХим, 1955, 50466. Л. П.

**73108.** Миграция пластификаторов. II. Бек (Weichmacherwanderung (II). Beck Gerhard), Kunststoffe, 1955, 45, № 6, 230—231 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследовалась миграция пластификаторов из поливинилхлоридных композиций, содержащих 50 или 70% полимера и соответственно 50 или 30% пластификатора. Миграция определялась по потере в весе пластифицированного образца, находившегося в соприкосновении с неластифицированной пленкой в течение 10 суток при 70°. Опыты показали, что пластикат тем легче отдает пластификатор, чем больше величина характеристич. вязкости поливинилхлорида; совместимость пластификатора с полимером обратно пропорциональна мол. весу поливинилхлорида. Наименьшие потери веса отмечены у композиции 50:50 при пластификации эдеолом PV (5,78%), а наибольшие — при пластификации дибутилфталатом (22,0%). При пластификации дибутилфталата-



том композиции 70:30 наблюдаются меньшие потери в весе (1,44%), чем при пластификации эдеолом PV (1,88%). Можно предположить, что в композиции с меньшим кол-вом пластификатора весь дибутилфталат связан в сольватной оболочке, что затрудняет его миграцию.

Л. П.

**73109.** Сравнительная эффективность применяемых в промышленности методов устранения статического электричества. Бич (Efficacité comparée des divers types d'éliminateurs d'électricité statique, utilisés dans l'industrie. Beach Robin), Ind. plast. mod., 1955, 7, № 4, 36—38 (франц.)

**73110.** К явлению хрупкого разрушения некоторых авиационных пластмасс в среде жидкого кислорода. Куварзин И. М., Тр. Харьковск. высш. авиац.-инж. воен. уч-ща, 1954, № 28, 128 стр.

Исследовались хим. стойкость и механич. характеристики органич. стекла (ОС) и текстолита (Т) в среде жидкого кислорода. При длительном действии жидкого  $O_2$  эти материалы отличаются высокой хим. стойкостью. При снижении т-ры от 15 до  $-183^\circ$  предел прочности при растяжении возрастает на 170% для ОС и на 30% для Т. Аналогично, предел выносливости при знакопеременном нагружении в среде жидкого  $O_2$  для ОС и Т составляет соответственно на 80 или 50% большую величину, чем при  $20^\circ$ . Ударная вязкость ОС и Т мало зависит от т-ры. Большое влияние на механич. свойства ОС и Т оказывает состояние поверхности и наличие надреза, как концентратора напряжений. Для ОС и Т исследовано изменение уд. объема, коэфф. линейного расширения, диэлектрич. постоянной и тангенса угла диэлектрич. потерь при т-ре от  $+160$  до  $-183^\circ$ . Установлено, что при переходе ОС и Т из размягченного в застеклованное состояние не наблюдается каких-либо фазовых изменений. ОС и Т можно рекомендовать в качестве конструкционного материала для работы в среде жидкого  $O_2$  или в близких условиях.

Е. Х.

**73111.** Новые материалы на основе неорганических волокон и пластических масс. Флемминг (Anorganische Fasern und Plaste, die Komponenten neuzeitlicher Werkstoffe. Flemming H.), Plaste und Kautschuk, 1955, 2, № 8, 178—179, 186 (нем.)

Применяемые для армирования волокна повышают прочность материала лишь в том случае, когда они напряжены под действием нагрузки. Такое явление имеет место при сочетании стеклянного волокна (СВ) со смолами. Сочетанием СВ diam.  $\sim 25 \mu$ , в кол-ве 50%, с крезольной смолой получен материал, обладающий сопротивлением изгибу  $\sim 1000 \text{ кг/см}^2$ , известный под названием «Гласкрезит» и имеющий уд. в. 0,95—1,05. Волокно из базальта и шлаков обладает значительно меньшей прочностью, чем непрерывное СВ. Для конструкционных стеклопластиков имеет большое значение ориентация СВ в материале. Применяя в качестве арматуры длинные СВ в кол-ве 15%, можно получить на основе гипса материал «Глагит» прочностью  $500 \text{ кг/см}^2$ , который можно еще более упрочнить добавкой смолы. Следует учитывать разрушающее действие побочных продуктов конденсации на СВ. Путем ионного обмена можно повысить хим. устойчивость шел. СВ, что позволяет получать на его основе более прочные материалы. Приведен перечень изделий и материалов, которые могут быть изготовлены из легких стеклопластиков с пористой структурой. Кратко описаны способы получения звуко- и теплоизолирующих стеклопластиков.

С. И.

**73112.** Пластмассы для облицовки стен и полов. Лоу (Plastics in wall and floor coverings. Lowe D. C.), Trans. and J. Plast. Inst., 1955, 23, № 54, 309—324 (англ.)

Для облицовки стен применяют преимущественно слоистые пластики с бумажным наполнителем на основе

термореактивных фенольных (ФС), мочевиновых (МС), меламиновых (МАС), а также полиэфирных (ЭС) смол. Пластики на основе ФС не имеют светлых расцветок; их преимущество перед другими видами слоистых пластиков — высокая механич. прочность, наибольшая величина которой достигается при содержании смолы  $\sim 30\%$ . Пластики на основе МС могут быть изготовлены самых разнообразных расцветок; внутренние слои этих материалов содержат листы бумаги, пропитанные ФС, а наружные слои представляют собой декоративные листы из пигментированной (20—30% пигмента) бумаги, содержащей  $\sim 50\%$  МС, поверх которых накладывают слой непигментированной бумаги, содержащей  $\sim 60\%$  смолы; часто вместо чистых МС бумагу пропитывают мочевино-мочевинными смолами, обладающими большей стабильностью и допускающими повышение т-ры прессования на  $10^\circ$ . Материалы на основе МС, успешно применяемые для отделки вертикальных поверхностей, мало пригодны для облицовки горизонтальных поверхностей, так как обладают недостаточной прочностью на истирание. Весомыми прочными на истирание декоративными материалами являются пластики на МАС, лишенные (в отличие от МС) тенденции к растрескиванию под длительным воздействием атмосферных факторов. В произ-ве используют сухие смолы расплывательной сушки, которые перед применением растворяют в смеси воды со спиртом; внутренний слой этих материалов составляет крафт-бумага толщиной 0,125—0,250 мм, пропитанная крезольформальдегидными (Англия) или фенолформальдегидными (США) смолами; декоративные слои, пропитываемые МАС, не должны содержать  $TiO_2$ , так как в этом случае материалы под воздействием УФ-лучей приобретают фиолетовую окраску. Новые пластифицированные виды МАС позволяют изгибать облицовку в горячем состоянии по радиусу 25 мм. Материалы на ЭС можно получать формованием при низких давлениях (в отличие от МАС, которые требуют давлений до  $80 \text{ кг/см}^2$ ), но они имеют меньшую прочность на истирание. Слоистые пластики выпускают максим. размеров  $2,7 \times 1,2 \text{ м}$ ; облицовку стен производят либо путем механич. закрепления, либо наклеиванием (на деревянные поверхности); в условиях влажной атмосферы (ванные, кухни) рекомендуется применять резорцинформальдегидные клеи или клеи из бутадиев-акрилонитрильного каучука, растворенного в метилэтилкетоне. Слоистые пластики применяют в судостроении, вагоностроении; в жилищном строительстве отделка стен слоистыми пластиками почти не практикуется из-за их высокой стоимости. Кроме слоистых пластиков из термореактивных смол, для облицовки стен используют также плитки из полистирола; при отделке стен полистирольными плитками трудно обеспечить однородность облицовки, так как под воздействием света изменение окраски плиток происходит неодинаково. Для покрытия пола широко применяют высоконаполненный (до 70%) поливинилхлорид-пластик.

Л. П.

**73113.** Изоляционный слоистый древесный пластик. — (Laminated wood insulation.—), Electr. Rev., 1955, 156, № 20, 891—892 (англ.)

Фирма Permal (Англия) изготавливает электроизоляционный слоистый пластик из шпона толщиной 1—2 мм, пропитанного смолой. Отсортированные и разрезанные листы шпона собирают в пакеты с прокладками из проволочной сетки и погружают в вакуум-ванны, заполненные смолой. После пропитки шпон сушат в воздушной сушилке, листы собирают в пакеты и прессуют при давл.  $160 \text{ кг/см}^2$  и  $160^\circ$  с прокладками из нержавеющей стали. Из пластика изготавливают кольца для трансформаторов, изоляторы, изоляционные накладки стыков рельс и т. п. изделия. Материал отличается высокой механич. прочностью, низкой водопоглощаемостью и отличными диэлектрич. свойствами.

М. М.

73114  
ков  
ge)Обс  
плен  
и тка  
ки не  
одно

73115

лов

В и

826

Обс

лона,

смол,

лок,

73116

(Pl

Pl

Кр

вочн

рида

метал

и дру

73117

(К

П

Оп

чати

73118

риа

пол

Авт

4 гр

эласт

(сот

сы. К

пенон

агрег

вого

ления

и т

Р &lt;

пласт

вост

прир

что

след

отно

рени

и об

ных

73119

лон

pro

So

Кр

вечно

и эк

на со

микр

что в

кле

хлор

73120

пре

Jar

Пр

**73114. Применение полиэтиленовых пленок для упаковки** (Les complexes de polyéthylène dans l'emballage), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 8, 17—21 (франц.)

Обзор методов произ-ва упаковочных многослойных пленок из полиэтилена и бумаги, алюминиевой фольги и ткани. Подробно описана технология получения пленки непрерывным формованием на червячном прессе с одновременной подклейкой бумаги.

И. Р.

**73115. Применение пластика для упаковки и оборудования.** Булл (Plastics in containers and equipment. Bull A.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, 7, № 11, 826—829 (англ.)

Обзор по применению пластика (полистирола, найлона, политена, фенол- и мочевиноформальдегидных смол, ацетата целлюлозы и др.) для изготовления бутылок, банок, пробок, крышек и т. д.

О. М.

**73116. Пластизолы в упаковочной технике.** Тейлор (Plastisols in packaging. Taylor M. Don), Canad. Plastics, 1955, Jan., 38—40 (англ.)

Краткий обзор методов нанесения защитных (упаковочных) пленок из пластизолов на основе поливинилхлорида и сополимеров винилхлорида и винилацетата на металл, и стеклянные изделия, упаковочный картон и другие материалы.

Л. П.

**73117. Печатные радиосхемы и пластмассы.** Нагацу (印刷回路とプラスチック・長津寛), プラスチックス Purasutikkusu, Japan Plastics, 1955, 6, № 9, 1—7 (япон.)

Описано применение пластика при изготовлении печатных радиосхем.

В. И.

**73118. Высокомолекулярные газонаполненные материалы.** Берлин А. А., Успехи химии и технологии полимеров, Сб. 1, М., Госхимиздат, 1955, 111—131

Автор классифицирует газонаполненные материалы на 4 группы: ячеистые или пенные (пенопласты, пеноэласти), пористые (поропласты, порозласты), сотовые (сотопласты) и волокнистые газонаполненные пластмассы. Рассмотрены условия, определяющие устойчивость пенопластов. В качестве критерия, характеризующего агрегативную устойчивость, принято соотношение газовой давления внутри ячейки ( $P$ ), временного сопротивления растяжению пленки полимера ( $\sigma_2$ ) радиуса ( $r$ ) и толщины ( $\delta$ ) оболочек ячеек твердой пены:  $P \leq 2 \sigma_2 \delta / r$ . Для более полной оценки свойств пенопластов предложено учитывать также формоустойчивость материала. Приведены данные по связи хим. природы полимеров с газопроницаемостью и показано, что для получения формоустойчивых пеноэластомеров следует применять смолы с малой проницаемостью по отношению к вспенивающим газам или парам. Рассмотрены: способы получения, основные физ.-мех. свойства и области техн. применения различных газонаполненных материалов.

А. Б.

**73119. Оценка качества клеев и склеенных материалов.** Бломквист (Evaluation of glues and glued products. Blomquist R. F.), J. Forest Prod. Res. Soc., 1954, 4, № 5, 290—299 (англ.)

Критически рассмотрены методы определения долговечности клеевых швов (циклы ускоренных испытаний и экспозиций) и роль отдельных факторов, влияющих на состояние клеевых швов (влажность, т-ра, действие микроорганизмов, механич. напряжения). Отмечено, что в качестве фунгицидов, препятствующих разрушению клеевых швов микроорганизмами, можно применять хлорированные фенолы.

Л. П.

**73120. Материалы для формования и металлические прессформы.** Сангуса (成型品と成型用金型との関係・三枝宏), プラスチックス Purasutikkusu, Japan Plastics, 1955, 6, № 9, 16—21 (япон.)

Приведены данные по конструкции и размерам ме-

таллич. прессформ в зависимости от характера формируемых материалов и вида изделий.

В. И.

**73121. Безлитниковые прессформы для литья пластических материалов под давлением.** Мосло (Runnerless injection molding. Moslo Ernest P.), Mod. Plast., 1955, 32, № 8, 119—121, 124, 126, 232, 234 (англ.)

Для экономии в произ-ве изделий из пластич. материалов методом литья под давлением прессформа (ПФ) не должна иметь литниковой системы, заполняемой пластич. материалом, который затвердевает и после извлечения изделия вновь поступает в переработку. Безлитниковые ПФ могут быть следующего типа: 1) одностенные ПФ, с непосредственным подводом сопла в полость ПФ для формирования изделия; 2) многостенные ПФ, каждое гнездо которых заливается от индивидуального сопла, подводимого непосредственно к полости изделия; в этом случае сопла насаживаются на обогреваемую плиту с каналами, по которым расплавленный материал подается из литейной машины либо непосредственно, либо с помощью литниковой втулки, расположенной между цилиндром машины и указанной плитой; 3) многостенные ПФ, в которых вся литниковая система, не считая впусков в полости формы, находится в горячей, а не в охлаждаемой плите ПФ, эта горячая плита соединена жестко с ПФ, что является причиной значительных тепловых потерь. Приведены конструктивные схемы ПФ указанных типов и схема безлитниковой ПФ для произ-ва грамофонных пластинок.

Е. Х.

**73122. Металлические прессформы, используемые при инъекционном прессовании.** Танабэ (金型・押出成型用・田邊寛逸), プラスチックス Purasutikkusu, Japan Plastics, 1955, 6, № 8, 26—33 (япон.)

Описаны методы расчета и конструкции металл. прессформ, используемых для изготовления пластмассовых деталей инъекционным прессованием, и мундштуков червячных прессов, применяемых для изготовления труб, стержней и других изделий.

В. И.

**73123. Покрытие пластмасс металлом.** Похьянпало (Muovin päällystäminen metallilla. Pohjanpalo Jorma), Teollisuusteknikko, 1955, 27, № 5—6, 70—72 (фин.)

Изделия из пластмасс покрывают металлом двумя методами: по первому способу поверхность пластика делают электропроводной и наносят относительно толстое покрытие гальванотехнич. путем. Во втором способе покрытие наносят различными хим. методами. В этом случае слой металла имеет толщину 0,05—0,1  $\mu$ . Твердые пластики с блестящей поверхностью, малой водопоглощаемостью и с хорошей стойкостью к действию к-т и щелочей покрывают гальванотехнич. способом. Металлизированные пластики легче и дешевле металл. изделий, лучше сопротивляются истиранию и хим. воздействиям и меньше разрушаются при временном значительном повышении т-ры из-за хорошей теплопроводности металла.

М. Т.

**73124. Серебрение пластика.**— (The silvering of plastics.—), Australas. Manufacturer, 1954, 39, № 1989, 53—56, 58—59, 63—64 (англ.)

Метод нанесения серебряного покрытия (СП) на неметаллич. поверхности основан на мгновенном процессе восстановления соли серебра в водн. р-ре. Для зеркального блеска СП поверхность пластика должна быть абсолютно гладкой, что достигается нанесением на нее лаковой пленки, не действующей на пластик. После сушки пленки при 45—50° в течение 30 мин., поверхность пластика обрабатывают сенсибилизирующим р-ром, состоящим из  $\text{SnCl}_2$ , лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и воды и промывают дистилл. водой. Р-ры  $\text{AgNO}_3$  и восстановителя (аммиак, формалин и сахар) наносят на изделие одновременно с помощью пульверизатора с двумя соп-

лами. Смешение р-ров происходит по выходе из сопел. Затем поверхность промывают теплой водой, просушивают и покрывают для защиты хрупкого СП (или для окраски) лаковым слоем. Для покрытий рекомендуют мочевиноформальдегидные термореактивные смолы с кислотными ускорителями отверждения в виде кислотных или бутанольных лаков, содержащих 60% твердого в-ва. Эти лаки могут быть пластифицированы алкидными смолами, модифицированными касторовым маслом. Состав р-рителя зависит от взятого пластика. Б. Б. 73125. Новые приспособления для полировки пластических масс. Буркарт (Neuerungen beim Polieren von Kunststoffen. Burkart Walter), Kunststoffe, 1955, 45, № 11, 540—542 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описана конструкция полировального круга для пластмасс, имеющего слои ткани, уложенные волнистыми складками, или собранного из отдельных свернутых в трубку кусков ткани. Описана также конструкция ленточной полировальной машины. Применение новых машин позволяет повысить производительность в ~ 3 раза. В. Б.

73126 К. Ежегодный справочник по промышленности пластмасс (Yearbook: a classified guide to the plastics industry. London, Iliffe, 1955, 652 pp., ill., 30 sh.) (англ.)

73127 К. Применение фенопластов и аминопластов. Батори (Fenoplaszt és aminoplaszt présorok felhasználása. Batori Marta. Budapest, 1954 (1955), 124 l., 23 Ft) (венг.)

73128 К. Кровельные и изоляционные картоны. Чермак (Střešní a izolační lepenky. Čermák Bojan. Praha, SNTL, 1955, 227 [1] str., il., 15,70 Kčs.) (чеш.)

73129 К. Клеи для склеивания древесины. Новое изд. Пинто (Wood adhesives; New ed. Pinto Edward H. Spon, 1955. 173 p., ill., 7 sh. 6 d.) (англ.)

73130 Д. Фотохимические и фотофизические исследования гидрофильных пластмасс и эмульсий на основе поливинилового спирта и поливинилпирролидона. Гернерт (Photochemische und photophysikalische Untersuchungen an hydrophilen Kunststoffen und an Kunststoffemulsionen auf der Basis des Polyvinylalkohols und des Polyvinylpyrrolidons. Gernert H. Diss. Techn. Universität, Berlin-Charlottenburg, 1954, Maschinenschrift), Z. Vereines dtsh. Ingr., 1954, 96, № 31, 1084 (нем.)

73131 Д. Реакции поливинильных и полиакрильных соединений. К анализу аппретур. Хейсс (Reaktionen der Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen. Ein Beitrag zur Appreturanalyse. Heiss Lorenz. Diss., Techn. H., Stuttgart, 1953, 59 Bl., — Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, В, № 15, 1078 (нем.)

73132 Д. Разработка процесса получения некоторых сополимеров винилхлорида и акрилонитрила. Фабрикант Т. Л. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1956

73133 Д. Эмульсионная и блочная полимеризация винилацетата и метакриловых эфиров в присутствии сульфоновой кислоты, сульфонамина и других серо-содержащих соединений. Рохлиц (Emulsions- und Blockpolymerisation von Vinylacetat und (Meth)-acrylsäureestern in Gegenwart von Sulfinsäure, Sulfonamin und anderen schwefelhaltigen Verbindungen. Rochlitz F., Diss. Techn. Hochschule, Stuttgart, 1954), Z. Vereines dtsh. Ingr., 1954, 96, № 28, 964 (нем.)

73134 Д. Прочность сцепления самоотверждающихся пластмасс, применяемых в зубопротезной технике. Мейстер (Die Haftintensität von selbsthärtenden Kunststoffen am Zahnbeim. Meister Hans. Diss.

Zürich 1953, 32 S. Abb.), Schweiz. Buch, 1954, 54B, № 2, 73 (нем.)

73135 П. Способ полимеризации изоолефинов в присутствии изопентана в качестве разбавителя. Линск (Process for polymerizing isoolefin polymers with isopentane diluent. Linsk Jack) [Standard Oil Co.], Пат. США 2727022, 13.12.55

Способ полимеризации изоолефинов отличается тем, что изобутилен (I) смешивают при  $-35^{\circ}$  с  $\text{AlCl}_3$  (1—2 вес.% от I) в присутствии 100—500 об.% (от I) изопентана, выдерживают в течение 1 часа и выделяют полимер из реакционной смеси. А. Ж.

73136 П. Способ получения новых полиалкилиленов. Рей (Process for the manufacture of new polyalkylenes. Ray Neil H.) [Imperial Chemical Industries Ltd.], Канад. пат. 512280, 26.04.55

Способ получения эластичных, прочных высокомолекулярных полиуглеводородов разветвленного строения состоит в том, что смесь 100 молей диазометана и 0,1—20 молей, по крайней мере, одного высшего диазоалкана разлагают в присутствии 0,5—10 вес.% (от диазо-соединений) эфиров борной к-ты. Р-цию можно проводить в среде безводного простого эфира при  $0-50^{\circ}$ . А. Ж.

73137 П. Получение пергалонидных производных углеводородов (Perfectionnements relatifs à la préparation de perhalocarburés) [The M. W. Kellogg Co.], Франц. пат. 1060887, 7.04.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 6, 1158 (франц.)]

Пергалонидолефины полимеризуют в присутствии инициатора, образующего свободные радикалы. Для получения твердого полимера с т. размягч.  $>150^{\circ}$  т-ру полимеризации поддерживают ниже т-ры окружающей среды. Для получения жидких полимеров процесс проводят при т-ре  $>70^{\circ}$  в присутствии растворителя. Ю. В.

73138 П. Фторалкилвинилсульфонаты и их полимеры. Кувер, Дикки (Fluoroalkyl vinyl sulfonates and polymers thereof. Coover Harry W., Jr., Dickey Joseph B.) [Eastman Kodak Co.], Пат. США 2728749, 27.12.55

В качестве исходных мономеров для полимеризации используют фторалкилвинилсульфонаты, имеющие формулу  $\text{CH}_2 = \text{CHSO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{R}$ , где R — группа —  $\text{CHF}_2$  —  $\text{CF}_3$  или —  $\text{CF}_2\text{CH}_3$ , и  $n = 1$  или 2. Я. К.

73139 П. Способ изготовления защитных перчаток. Уайт, Уайт (Method of making a protective glove. White Geoffrey Kent, White Harold). Пат. США 2713548, 19.07.55

Способ изготовления защитных перчаток или подобных изделий состоит в приготовлении из абсорбирующей ткани основания перчатки, имеющей продольный шов с противоположной стороны ладони, быстрое погружении основания перчатки в р-р поливинилхлорида так, что практически одновременно смачивается вся перчатка, выдерживании основания перчатки в р-ре в течение времени, достаточном для пропитки наружной поверхности, извлечения перчатки из р-ра и выдерживании в вертикальном положении пальцами вниз для удаления излишка р-ра, переворачивании перчатки пальцами вверх для пропитки кончиков пальцев. Процесс отверждения смолы производится при быстром воздействии т-ры  $176-233^{\circ}$ . Б. К.

73140 П. Водостойкие высокомолекулярные соединения, содержащие гидроксильную группу. Уэда (Water-resistant high-molecular compounds having a hydroxyl group. Ueda Keizo, et al.) [Kanagabuchi Textiles Co.], Япон. пат. 2846, 24.05.54 [Chem. Abstrs., 1955, 49, № 7, 5027 (англ.)]

Смола, полученная нагреванием в течение 1 часа при  $60^{\circ}$  5%-ного водн. р-ра поливинилового спирта с 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5% 1,2-циклогександиола и 0,5%  $\text{KMnO}_4$ , ста-



бильна в воде при 100°, в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  и толуоле.

**73141 П. Сополимеры акрилонитрила** (Acrylonitrile copolymers) [Courtaulds Ltd.] Австрал. пат. 166447, 19.01.56

Способ получения хорошо окрашивающихся сополимеров акрилонитрила (I) состоит в том, что I сополимеризуют с арилсульфозфиром ненасыщ. спирта  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}) - \text{R}' - \text{OSO}_2\text{R}''$ , где  $\text{R} - \text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}' - 2$ -валентный углеводородный радикал и  $\text{R}'' -$  ароматич. радикал. Соотношения компонентов таковы, что сополимер содержит  $\geq 85$  мол.% I и 0,5—10 мол.% арилсульфозфира. Соплимер затем обрабатывают аммиаком, первичным, вторичным или третичным амином.

А. Ж.

**73142 П. Полимеры N-акрильпиirroлидина** Джонс (Polymers of N-acrylylpyrrolidine. Jones Wilford Donald) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2728739, 27.12.55

Патентуются сополимеры N-акрильпиirroлидина и акрилонитрила, содержащие 5—50 мол.% N-акрильпиirroлидина.

Я. К.

**73143 П. Сополимеры длинноцепных алкильных эфиров типа акрилатов и аминостирола** Катлин, Хаук (Long chain acrylic type ester/aminostyrene copolymers. Catlin Willard E., Hawk Benjamin W.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2728751, 27.12.55

Композиция содержит  $\geq 85$  вес.% сополимера лаурилметакрилата и л-аминостирола, имеющего 0,1—4,5 вес.% N, находящегося в составе  $\text{NH}_2$ -группы и  $\leq 15\%$  другого сополимеризуемого мономерного этиленового соединения.

Я. К.

**73144 П. Сополимеры винилацетата и винилового эфира гидрированных или дегидрированных смоляных кислот** Ропп (Resinous copolymer of vinyl acetate and a vinyl ester of a hydrogenated or dehydrogenated rosin acid. Ropp Walter S.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2728781, 20.12.55

Патентуется сополимер винилацетата и винилового эфира химически стабилизированных смоляных к-т, которые могут быть гидрированы или дегидрированы и содержат  $\leq 10\%$  к-т, имеющих углеродный скелет абиетиновой к-ты и две этиленовые двойные связи в молекуле.

А. Ж.

**73145 П. Сополимеры виниловых эфиров стабилизированных смоляных кислот и виниловых эфиров жирных кислот и способ их получения** Ропп (Copolymers of vinyl esters of stabilized rosin acids with vinyl esters of fatty acids and process therefor. Ropp Walter S.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2728782, 20.12.55

Патентуется сополимер винилового эфира насыщ. жирной к-ты, имеющей 12—18 атомов C, и винилового эфира химически стабилизированных смоляных к-т, которые могут быть гидрированы или дегидрированы и содержат  $\leq 10\%$  к-т, имеющих углеродный скелет абиетиновой к-ты и две этиленовые двойные связи в молекуле.

А. Ж.

**73146 П. Способ полимеризации полиалкиленполисульфидов** Барт (Method of polymerizing polyalkylene polysulfides. Barth Walter L. A.) [Aero Service Corp.]. Пат. США 2727883, 20.12.55

Способ полимеризации полиалкиленполисульфидов, содержащих  $\geq 2$  связанных с углеродом SH-групп, состоит в том, что полисульфид смешивают с окислителем и донором иода ( $\text{I}_2$ , неорганич. или органич. иодиды, содержащие слабо связанный иод) и оставляют стоять до образования прочного материала.

А. Ж.

**73147 П. Модифицированные алкидные смолы** Биверс, Эрбан (Modified alkylid resins. Beavers

Ellington M., Urban Richard S.) [Rohm Haas Co.] Пат. США 2727870, 20.12.55

Способ получения модифицированных алкидных смол состоит в том, что смесь стирола, метилметакрилата и алкидной смолы полимеризуют при нагревании ( $> 100^\circ$ ) в р-ре в присутствии катализатора. Кол-во стирола составляет 0,33—3 ч. на 1 ч. метилметакрилата, а общее их кол-во составляет 35—45 вес.% от смеси. Алкидная смола имеет кислотное число  $< 25$  и является продуктом р-ции многоатомного спирта, содержащего 3—6 OH-групп, дегидратированного касторового масла (или жирных к-т этого масла) и фталевого ангидрида, кол-во которого составляет 22—46 вес.% от смеси всех компонентов алкидной смолы.

А. Ж.

**73148 П. Полиэфиры и промежуточные продукты** Линкольн (Polyesters and their intermediates. Lincoln G.) [British Celanese Ltd.]. Англ. пат. 719706, 8.12.54 [Summary Curr. Liter Brit. Cotton Ind. Res. Assoc., 1955, 35, № 9, 322 (англ.)]

Введение  $\text{CH}_3$ -группы в 3-положение 4-( $\beta$ -оксикетокс)-бензойной к-ты увеличивает т-ру плавления соответствующих полимеров от 200—210° до 290—295°. В подлиннике описаны метилные, этильные, фенильные, ацетилные и формильные производные, а также сополимеры с т. пл.  $< 290^\circ$ .

А. Д.

**73149 П. Фенолформальдегидные смолы для пенопластов** Саймон, Томас (Phenol-formaldehyde resins for foaming compositions. Simon Eli, Thomas Frank W.) [Lockheed Aircraft Corp.]. Пат. США 2728741, 27.12.55

Патентуются продукты конденсации 1 моля фенола с 1—2,5 молями  $\text{CH}_2\text{O}$  в присутствии смеси 2·10<sup>-4</sup>—1·10<sup>-4</sup> моля  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и 1·10<sup>-2</sup>—1·10<sup>-2</sup> моля NaOH в качестве катализатора.

Я. К.

**73150 П. Катализатор полимеризации и способ его применения** Фарбер (Catalyst and method. Farber Eduard) [Timber Engineering Co.]. Пат. США 2697090, 14.12.54

Процесс отверждения мочевиноформальдегидной клеевой смолы состоит в том, что в качестве отверждающего на холоду катализатора применяют воду. (7,6—20%-ный) р-р малеиновой к-ты (1,5 ч. малеиновой к-ты на 100 ч. мочевиноформальдегидной смолы). Отверждение проходит в течение 10—30 мин. при  $\sim 20^\circ$ .

А. Д.

**73151 П. Полимерные продукты конденсации дитиокарбаминатов и альдегидов** Кардош (Dithiocarbamate-aldehyde condensation polymers. Kardos Otto) [Hanson-Van Winkle-Manning Co.]. Канад. пат. 510357, 22.02.55

Патентуется продукт конденсации альдегида ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , альдоля, глюкосяля или фурфурола) и соли щел. металла и дитиокарбамината алкиленполиаммина; в качестве последнего компонента используют дитиокарбаминаты алкилендиаминов, содержащих неразветвленную цепь не менее чем из 4 атомов C между аминогруппами, или же дитиокарбаминаты полиалкиленполиаминов, содержащие неразветвленную цепь не менее чем из 2 атомов C между аминогруппами.

А. Ж.

**73152 П. Смолы из сульфамидов** (Resins from sulphamides) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Австрал. пат. 166363, 12.01.56

Способ получения растворимых в воде конденсационных смол состоит в том, что органич. сульфамид конденсируют с окисоединениями (или с в-вами, образующими окисоединения) и амидом, который содержит, по крайней мере, одну аминогруппу, соединенную с группой CO, CS, CNH или CN, и имеет хотя бы один, способный к замещению атом H.

А. Ж.

**73153 П. Способ получения высокомолекулярных соединений типа полиамидов** Шлак (Verfahren zur Herstellen von hochmolekularen Polyamidverbindungen.

Schlack Paul] [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5624, 8.10.54

Способ получения высокомолекулярных соединений типа полиамидов отличается тем, что соединения, содержащие по крайней мере одну амидную группу и не менее двух (предпочтительно концевых) групп, тиосерной к-ты, взятые в виде солей, обрабатывают растворимыми сульфидами или полисульфидами. Р-цию можно проводить в присутствии р-рителей, агентов набухания или диспергаторов. Реагирующие в-ва могут содержать также другие функциональные группы, индифферентные по отношению к сульфидным. Для р-ции можно использовать также соли многоосновных органич. тиосерных к-т с органич. основаниями. Наряду с поли-тиосерными к-тами, содержащими амидные группы, можно использовать тиосерные к-ты, не содержащие амидных групп. Р-цию можно проводить на инертном носителе. Напр., 2 моля  $\beta$ -хлорэтиламинхлоргидрата обрабатывают в конц. водн. р-ре 2,2 молями  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при  $60^\circ$  до полного отщепления органически связанного хлора, и полученную  $\beta$ -аминоэтилтиосерную к-ту ацилируют в присутствии определенного кол-ва щелочи гексаметилендиизоцианатом. Водн. р-р I моля полученной димочевинной ф-лы  $\text{NaO}_3\text{SS}(\text{CH}_2)_2\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_2\text{SSO}_3\text{Na}$  обрабатывают, 1,1 моля сульфида Na в конц. водн. р-ре. Образующийся полимер выпадает из р-ра и его легко можно отфильтровать. Полимер имеет т. пл.  $213^\circ$  (с разл.), растворим в м-крезоле и муравьиной к-те и может быть использован для формования с добавкой пластификаторов (фенолов).

Б. К.

73154 П. Продукты конденсации этилсиликата (Ethyl silicate condensation product.) [Monsanto Chemicals Ltdl Австрал. пат. 166249, 22.12.55]

Патентуется жидкий этилсиликат с содержанием  $\text{SiO}_2 > 53\%$ , применяемый для изготовления форм для прецизионного литья в качестве связующего агента.

А. Ж.

73155 П. Способ улучшения адгезии полиорганосилоксанов к различным твердым поверхностям. Смит-Джохансен (Method for improving the adhesion of organopolysiloxanes to solid surfaces. Smith-Johannsen Robert) [General Electric Co.] Канад. пат. 517150, 4.10.55

Для повышения адгезии полиорганосилоксанов (I) к жестким поверхностям, последние обрабатывают в-вом ф-лы  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$  ( $\text{R}$  — алкил или галоидзамещ. алкил и  $\text{R}'$  — алкил, арил, аларкил, алкаркил, алкоксильная или арилоксильная группа или галоидпроизводные указанных радикалов), наносят I и подвергают термообработке. I, наносимый на поверхность, способен переходить в твердое эластичное состояние и содержит в своем составе  $< 0,2$  мол. % монофункциональных звеньев. Так, напр., металлч. поверхность для лучшего сцепления с I обрабатывают продуктом гидролиза тетраэтоксисилана, содержащим безводн. галогенид Fe, наносят I (или смесь I с наполнителем и ускорителем) и нагревают для отверждения или вулканизации I.

А. Ж.

73156 П. Разветвленные углеводные полимеры и их получение. Мора, Пачу (Branched-chain carbohydrate polymers and their preparation. Mora Peter Tibor, Pacsu Eugene). Пат. США 2719179, 27.09.55

Способ получения высших полисахаридов состоит в том, что сахарид, содержащий 1—10 сахаридных звеньев (в которых находится 4—7 атомов C в цепи) и  $\geq 3$  реакционноспособных групп (из которых две являются OH-группами, а одна из групп представляет собой ацетальную, полуацетальную, простую эфирную или OH-группу), выдерживают при т-ре от  $-80$  до  $110^\circ$  и давл. от  $10^{-5}$  до 100 мм рт. ст. в жидкой среде в при-

сутствии катализатора кислотного характера. Полученный полимер выделяют из реакционной смеси.

А. Ж.

73157 П. Получение обезвоженных паст органических перекисей. Малта (Procédé de préparation de pâtes à peu près anhydres de peroxydes organiques. Pieter Maltha, R. A.) [Koninklijke Industriële Maatschappij Voorheen Noury, & Van der Lande N. V.]. Франц. пат. 1084036, 14.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 106 (франц.)]

Органич. перекиси смешивают с пластификатором до получения гомог. массы и удаляют отделившуюся воду.

Ю. В.

73158 П. Растворители, агенты желатинизации и пластификаторы. Хентрих, Эндерс, Мейер (Lösungs-, Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel. Hentrich Winfried, Endres Rudolf, Meyer Gerhard) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 912502, 31.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 7, 1619—1620 (нем.)]

Патентуются р-рители, агенты желатинизации, пластификаторы или смолы, получаемые при конденсации из ациклич. или циклич. оксисоединений,  $\text{NH}_3$  или аминов и тетракарбоновых к-т, образующихся при окислении  $\beta$ -дициклогексанолов ф-лы  $(\text{HOC}_6\text{H}_{10})_2\text{X}$  ( $\text{X}$  — метил или вовсе отсутствует, а атомы H могут быть замещены) или их смесей. Так, напр., патентуются тетра- $n$ -бутиловый эфир  $\beta, \beta'$ -диадипиновой к-ты (т. кип.  $228-231^\circ/0,3$  мм), тетраметилловый эфир 2,2-пропанди- $\beta, \beta'$ -адипиновой к-ты (т. кип.  $201-204^\circ/0,8$  мм), тетра-2-хлорэтиловый эфир метилена- $\beta, \beta'$ -диадипиновой к-ты, тетраэтиловый эфир 1,1-этилендиглutarовой к-ты (т. кип.  $210-225^\circ/0,3$  мм) и 11-бис-( $n$ -оксидциклогексил)-этана и  $\text{HNO}_3$  с последующей этерификацией  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), продукт этерификации  $\beta, \beta'$ -диадипиновой к-ты смесью жирных спиртов с 4—6 атомами C и силилид, полученный нагреванием диадипиновой к-ты при  $160-170^\circ$  с избытком технич. силилидина. Продукты применяются для пластификации нитро- и ацетилцеллюлозы, полиамидов, хлорированного поливинилхлорида и фенолформальдегидного новолака. Напр., смесь 45 вес. ч. метиленадиадипиновой к-ты, 45 вес. ч. фталевого ангидрида и 37 вес. ч. глицерина, нагревая при  $180-200^\circ$ , при желании с добавкой жирных к-т льняного или тунгового масла. Получаемая светлая вязкая смола может применяться для лаков.

Я. К.

73159 П. Стабилизированные композиции, содержащие полиэтилен. Винсент (Stabilized ethylene polymer compositions. Vincent John R.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2727879, 20.12.55

Композиция содержит полиэтилен и 0,02—5 вес. %

светостабилизатора ф-лы  $\text{RN} = \text{C}(\text{SR}')\text{N}(\text{R}')$ , где R — арилен,  $\text{R}'$  — H или углеводородный радикал, не содержащий олефиновых или ацетиленовых связей.

А. Ж.

73160 П. Стабилизация полистирола. Вуд, Уилкинсон (Stabilization of polystyrene. Wood Ernest H., Wilkinson James R.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2704749, 22.03.55

Композиция содержит полистирол и 0,1—5 вес. % (от полистирола) резорциндобензоата или резорциндисалицилата и отличается устойчивостью к действию атмосферных факторов и УФ-света.

А. Д.

73161 П. Многокомпонентные смеси. Болман, Чеймерлин (Polyblends. Ballman Richard L., Chamberlin John M.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2727878, 20.12.55

Способ получения прескомпозиции состоит в том, что водн. латекс полистирола с мол. в. 40 000—90 000 (вискозиметрич.) смешивают с водн. латексом сополимера бутадиена и стирола (содержащего 40—80 вес. % связанного бутадиена и имеющего вязкость по Муни 50—100), смесь высушивают, дополнительно смешивают с

сухим полистиролом того же мол. веса, взятым в таком кол-ве, чтобы смесь содержала 0,5—5 ч. сополимера и 95—99,5 ч. гомополимера; композицию вальцуют при повышенной т-ре и измельчают в порошок. А. Ж.

**73162 П.** Наполнитель для пластиков на основе коллоидного асфальтита. Кюстер (Colloidal asphalt fillers for plastics. Küster Ferdinand). Пат. США 2714584, 2.08.55

Пресскомпозиция содержит 100 вес. ч. поливинилхлорида или поливинилиденхлорида и 2—50 вес. ч. тонкодисперсного асфальтита с размером частиц от 1 м до 1 мм; прессматериал подобного состава обладает хорошими электроизоляционными свойствами, высокой механич. прочностью и малой хладотекучестью. А. Ж.

**73163 П.** Способ получения формирующихся изделий (твердых пластин) из растительных веществ и связующих. Мусс (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Hartplatten, aus vegetabilischen Stoffen und einem Kunstharzbindemittel. Muss Eranz) [Rexolit Holzstoffplatten G. m. b. H.]. Австр. пат. 181085, 10.02.55 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 5032 (англ.)]

Опилки смачивают при ~20° или слегка повышенной т-ре р-ром с pH 5—8, высушивают при 100—140° и после добавления синтетич. смолы прессуют при нагревании. 100 кг щепок превращают в частицы размером > 0,5 мм, пропитывают в течение 6 час. 1000 л слегка подкисленной или подщелоченной воды, к которой предварительно было добавлено 2 кг парафиновой эмульсии и 2 кг красной окиси железа. После удаления H<sub>2</sub>O центрифугированием, полученную массу сушат при 120° и сухой продукт смешивают с 1,67 кг 36%-ного р-ра мочевины смолы, содержащего 1,67 кг кислого отвердителя; пропитанную массу прессуют при нагревании. А. Д.

**73164 П.** Пластическое связующее. Дешан (Liant plastique. Deschamps R.). Франц. пат. 1073569, 27.09.54 [Peintures, pigments, vernis, 1955, 31, № 9, 805 (франц.)]

Связующее состоит из высокомолекулярных с большой степенью насыщенности полимеров или сополимеров изобутилена, каучука и термореактивных синтетич. смол, обработанных сложными эфирами природных смол, которые придают синтетич. смолам свойства пластизолов. Я. К.

**73165 П.** Способ склеивания текстильных волокон полиэфирными смолами. Вензель (Procédé d'agglomération de fibres textiles par des résines polyester. De Vinzelles M. P.). Франц. пат. 1094006, 11.05.55 [Ind. text., 1955, № 828, 862 (франц.)]

Способ склеивания текстильных (особенно стеклянных) волокон полиэфирными смолами состоит в том, что на равномерно уложенные или механически вытянутые стеклянные волокна разбрызгивают полиэфирную смолу в виде тонкого тумана, содержащего ускоритель, для возможно более быстрой полимеризации. Разбрызгивание должно производиться таким образом, чтобы обеспечить равномерность и тонкость слоя. Предпочтительно, чтобы пульверизация осуществлялась на движущиеся волокна; при этом покрытие получается более ровным, чем при обрызгивании волокон, находящихся в состоянии покоя. Д. К.

**73166 П.** Материалы со слоистой поверхностью и способ их изготовления (Stratifiés de surface et procédé pour leur préparation) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1079897, 3.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 994 (франц.)]

Лист основы, пропитанный термопластичной смолой, покрывают пастообразной суспензией пластифицированной нерастворимой меламиновой смолы в смеси воды и спирта, после чего лист высушивают и прессуют при нагревании. Я. К.

**73167 П.** Транспортные ленты и приводные ремни с большой гибкостью. Штейнхаус (Tapis transporteurs, courroies de commande, courroies porteuses on analogues à grande flexibilité. Steinhaus W. H.) [Fördertechnik G. m. b. H.]. Франц. пат. 1045104, 24.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 1053 (нем.)]

Предлагаемые изделия изготавливают из ткани с покрытием из каучука или искусств. смолы. Ткань содержит в основе металлич. нити или шнуры, а в утке — нити или шнуры из полиамидов, полиуретанов, полимочевин, полиэфиров, хлорированного поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, полиакрилонитрила, полиакрилатов или полиметакрилатов, полиэтилена или политетрафторэтилена. Между металлич. нитями могут также находиться нити из вышеназванных смол. М. А.

**73168 П.** Получение химически и механически устойчивых поверхностей строительных элементов посредством напрессовывания пластин, пропитанных искусственными смолами. Гипен (Verfahren zur Herstellung von chemisch und mechanisch widerstandsfähigen Oberflächen von Bauelementen od. dgl. durch Aufpressen von kunstharzgetränkten flächigen Trägern. Giepen Wilhelm Alexander) [Th. Goldschmidt Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 893404, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 4, 907 (нем.)]

В качестве прокладок при изготовлении строительных панелей применяют закаленное стекло или стекло с проволочной сеткой, обработанное снижающими адгезию в-вами (жирами, маслами или полисилоксанами). Закаленное стекло имеет выпуклость, прогибаемую при прессовании. Ю. В.

**73169 П.** Краевое крепление изделий из пластмасс. Снайдер (Plastic edge attachment. Snyder Eugene H.) [Lockheed Aircraft Corp.]. Пат. США 2696451, 7.12.54

Самолетный фонарь, воспринимающий внешнее давление и испытывающий в связи с этим по краям большие растягивающие усилия, состоит из прозрачного обтекателя, отформованного из синтетич. смолы, и ленты для крепления фонаря, которая представляет собой слоистый материал на основе ткани и имеет край, совпадающий с краем фонаря. Ленту приклеивают по краю фонаря встык так, что в сечении образуется шов в форме клина. Напряжения, возникающие на фонаре, через ленту передаются элементам крепления. Б. К.

**73170 П.** Армированные гибкие трубы. Гаррисон (Reinforced flexible tubing. Harrison S.) [Dunlop Rubber Co., Ltd.]. Англ. пат. 719638, 8.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 3, 130 (англ.)]

Труба состоит из гибкого материала и имеет внутри коаксиальную спираль из непластифицированного поливинилового пластика (поливинилхлорида), причем эта спираль частично заделана в наружный слой. Труба может иметь гофрированное наружное покрытие, которое может быть армировано одним или несколькими слоями ткани. Внутренняя часть трубы также может иметь упрочняющую ткань и может быть изготовлена из НК, СК или пластифицированного поливинилхлорида в зависимости от транспортируемой по трубе жидкости. Непластифицированный поливинилхлорид остается гибким и эластичным при т-ре до —60° и является легким и неэлектропроводным материалом. С. Ш.

**73171 П.** Катионит, способ его получения и способ выделения катионов (Procédé pour la fabrication d'un échangeur de cations échangeur de cations fabriqué suivant ce procédé, et procédé pour l'élimination de cations à l'aide dudit échangeur) [Soc. N. V. Centrale Suiker Maatschappij et Kanteeben (L. J.)]. Франц. пат. 1080782, 13.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1203 (франц.)]

Одноатомный фенол конденсируют с моно-, ди- или



триметилбензолсульфокислотой и альдегидом (предпочтительно  $\text{CH}_2\text{O}$ ). Я. К.

**73172 П.** Способ получения нонитов и абсорбентов. Смит (Procédé pour la préparation de substances ayant des propriétés pour l'échange d'ions et des propriétés absorbentes. Smit P.). Франц. пат. 1077835, 12.11.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1203 (франц.)]

Жидкие углеродсодержащие в-ва нагревают при  $t \leq 300^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , олеума или подобных в-в (кислотные отходы) и твердый продукт выдерживают длительное время в контакте с жидким в-вом. Я. К.

**73173 П.** Получение сильно основных анионообменных смол (Nerukwijze voor de bereidning van sterk basische anionenuitwisselaars) [De Directie van de Statismijnne in Limburg]. Голл. пат. 73966, 15.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 20, 12342 (англ.)]

При получении анионообменных смол по пат. 72245 (Chem. Abstrs, 47, 12703h) реакционной смеси придают окончательную форму на червячной прессе или отливкой до ее желатинизации. 100 вес. ч. технич. трианизилсульфонийхлорида растворяют в 180—250 вес. ч. конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , после чего добавляют при перемешивании р-р 10—12 вес. ч. твердого параформальдегида в 40—50 вес. ч. конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный р-р выливают на медленно вращающийся стол, имеющий  $t \sim 50^\circ$ . Абсорбция воды должна быть исключена. Таким способом получают непроницаемые по отношению к катионам диафрагмы для электролиза и электродиализа. Ю. В.

**73174 П.** Способ получения синтетических анионообменных смол (Procédé de production de résines artificielles échangeuses d'anions) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1090189, 7.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1203 (франц.)]

Эфиры оксиароматич. соединений, содержащие по меньшей мере, один основной атом N (предпочтительно в виде четвертичной аммонийной группы) или группировку атомов, посредством которой в молекулу эфира могут быть введены основные атомы N, конденсируют в кислой среде с альдегидом ( $\text{CH}_2\text{O}$ ). Продукты конденсации можно обрабатывать соединениями, посредством которых основные атомы N могут быть введены в молекулу смолы. Я. К.

**73175 П.** Способ производства клея (Procédé pour la fabrication de colle) [Badische Anilin & Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1064545, 14.05.54 [Dtsch. Farben-Z., 1954, 8, № 12, 478 (нем.)]

Клей для фанеры получают из продуктов конденсации формальдегида и мочевины или ее производных, которые в результате термич. обработки нерастворимы, но диспергируются в холодной воде. Мочевину конденсируют с формальдегидом в водн. р-ре при соотношении от 1:1,75 до 1:2,5 и pH 2,5—5,0. Изготовленная таким способом склейка является водостойкой. С. Ш.

**73176 П.** Гигроскопичные материалы и способ их изготовления. Янг (Hygroscopic materials and method of making. Young Harland H.) [Swift and Co.]. Канад. пат. 508624, 28.12.54

Композиция для произ-ва клеевых пленок, способных легко увлажняться, состоит из водн. р-ра пленкообразующего в-ва (клей животного происхождения, крахмальный растительный клей) и содержит пластификатор (водорастворимые диамиды вторичных алканоламинов и алифатич. дикарбоновых к-т), который одновременно является смачивающим в-вом. Алкильный радикал вторичного алканолamina представляет собой цепь из 6 атомов C; ацильный радикал дикарбоновой к-ты содержит  $\leq 4$  атомов C в виде прямой углеродной цепи. Кол-во вводимого диамиды составляет 3—15 вес.% от клея в случае применения клеев животного происхождения или 15—60% для клеев растительного происхождения. Б. К.

**73177 П.** Способ производства подводных кабелей с изоляцией из гуттаперчи или синтетической термопластичной массы (Procédé de fabrication de câbles sous-marins pour la pose en eau profonde, isolés avec de la gutta-percha ou une matière synthétique thermoplastique) [Pirelli S. p. A.]. Франц. пат. 1074469, 6.10.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 8, 750 (франц.)]

Для заполнения промежутков между жилами подводного телефонного или телеграфного кабеля, изолированного гуттаперчей или полиэтиленом, предварительно нагретый провод пропускают через шприцмашину с головкой, позволяющей слегка раздвинуть жилы провода, что облегчает заполнение промежутков изоляционной массой. Я. К.

См. также: Общие вопросы 72089. Общие свойства полимеров 73041, 73043. Физ.-хим. исследования 71846—71850, 71853, 71859, 71864—71867. Полимеризационные смолы: получение 71707, 71870, 71871, 71876, 72769, 72810, 73070; анализ 72063, 72064, 72076; физ.-хим. исследования 71852, 71854—71856, 71869; применение 73291. Конденсационные смолы: сырье 73182; получение 71669, 71872—71874; анализ 72081; физ.-хим. исследования 71862, 71863, 73191; применение 72902, 73185, 73186, 73190, 73666. Кремнийорганич. смолы 71760, 71939, 72803, 72892. Природные смолы 72658, 73184. Пенопласты 73066. Слоистые материалы 73074. Клеи 73193. Испытания материалов 73213.

#### ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

**73178.** Индийское табачное масло для лаков и красок. Кападия, Аггарвал (Indian tobacco seed oil for varnishes & Paints. Kapadia V. H., Aggarwal J. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, 13, № 5, Sec. B, 352—354 (англ.)

Исследовано 16 образцов масла из семян табака, произрастающего в различных частях Индии, с целью выяснения его пригодности для изготовления лаков и красок. Масло, полученное экстракцией семян петр. эфиром, имело свойства, меняющиеся в пределах: выход 33—43%, кислотные числа 1,1—1,7; числа омыления 187,2—193,0; ИЧ 134,5—142,4; содержание к-т (определено спектрофотометрически) линолевой 62,0—70,0%, линоленовой 1,1—2,4%. Найдено, что все образцы пригодны для произ-ва лаков и красок. Н. Л.

**73179.** Польская промышленность лаков и красок в период последнего десятилетия. Клёновский (Polski przemysł farb i lakierów w ostatnim dziesięcioleciu. Kłonowski Z.), Przem. chem., 1955, 34, № 7, 340—342 (польск.)

Обсуждаются достижения польской пром-сти лаков и красок за последние 10 лет, планы ее развития и направления исследовательских работ. Библ. 5 назв.

**73180.** Фумаровая кислота и ее применение в промышленности. Ремон (L'acide fumarique. Ses emplois dans l'industrie des produits de synthèse. Rémond J.), Rev. prod. chim. 1954, 57, № 1206, 381—385 (франц.)

Обзор методов получения и свойств фумаровой к-ты, а также применения ее для получения полиэфирных и алкидных смол, получения эфиров гарпиуса с повышенной  $t$ -рой плавления, улучшения качества олиф и др. Библ. 3 назв. Л. П.

**73181.** Исследования и достижения. Ежемесячный обзор лакокрасочной промышленности. (Research and development. A monthly review of progress in the industry.—), Paint Manufact., 1955, 26, № 1, 25—27 (англ.)

Обзор. Библ. 19 назв.

К. Б.

**73182. Пентаэритрит. Часть I. Физические и химические свойства. Часть II. Сравнение смолообразующих свойств. Чаффилд (Pentaerythritol. Part I. General physical and chemical properties. Part II. Assessment of resin-making properties. Chaffield H. W.), Paint Oil and Colour J., 1955, 128, № 2973, 824—826, 828; № 2974, 894, 896 (англ.)**

Часть I. В четырех промышленных образцах пентаэритрита (I) определялись: т-ра плавления, процентное содержание I, гидроксильное число, влажность, наличие мелких пылящих при засыпке I частиц, дисперсность, насыпной вес, зольность, pH водн. р-ра, растворимость в воде при 25 и 100°, цвет. Анализ показал колебание г. пл. от 250 до 190° (т-ра плавления х-ч. I = 263°) и гидроксильных чисел от 46,6 до 49,1 (гидроксильные числа мономера, димера и тримера I равны, соответственно: 50; 40,4; 36,8). По расчету только один образец из указанных был близок к мономеру, остальные содержали различные кол-ва примесей полимеров I. Для определения влияния этих примесей на пленкообразующие свойства, на всех образцах были изготовлены канифольные и алкидные смолы.

Часть II. На четырех промышленных образцах I, содержащих различные кол-ва примесей полимеров I, были синтезированы два эфира: на чистой канифоли, канифоли, обработанной малеиновым ангидридом. Для получения второй смолы 249 г. канифоли нагревали в атм. N<sub>2</sub> до 160°, после чего при перемешивании, в течение 15 мин. вводили 13,5 г. малеинового ангидрида. Т-ру поднимали в течение 1 часа до 190°, затем до 230° и при этой т-ре медленно вводили 12 г. I. После выдержки в течение 2 час. при 230° т-ру поднимали до 260°, после чего вводили еще 12 г. I. Т-ру 260° поддерживали в течение 4 час., затем вводили остальные 12 г. I. В процессе синтеза проверялась динамика падения кислотных чисел и т-ра плавления конечного продукта. Пленкообразующие свойства проверялись при сплавлении смол с полимеризованным льняным маслом в соотношении 1:2 при 260° в течение 30 мин. Установлено, что наилучшими показателями по скорости высыхания и водостойкости обладают смолы, изготовленные на образцах I, содержащих наибольшее кол-ва примесей полимеров I. В этих случаях р-ция этерификации проходила наиболее быстро и конечный продукт получался с более высокой т-рой плавления. Таким образом, для лакокрасочной пром-сти понижены т-ра плавления и гидроксильные числа I, если они обусловлены наличием более реакционноспособных полимеров I, являются положительным показателем.

К. Б.

**73183. Защитные лаки для металлической упаковки пищевых продуктов. Коломбо (Le vernici nella protezione degli imballaggi metallici per alimentari. Colombo Luciano), Ind. conserve. 1955, 30, № 1, 50—54; Imballaggio, 1955, 6, № 27, 36—40; Ind. vernice, 1955, 9, № 1, 17—21 (итал.)**

Рассмотрены состав и свойства смол различных типов: копаловых, фенольных, мочевиных, глифталевых, эпоксидных и др. Наиболее устойчивы хим. комбинации эпоксидных смол с фенольными; в сочетании с мочевиными смолами получают более светлые и гибкие пленки, но их хим. устойчивость несколько снижена. Библ. 14 назв.

З. Б.

**73184. О стабильности водных растворов шеллака. Маркс (Beitrag zur Kenntnis der Stabilität wäßriger Schellacklösungen. Marx Ernst-Ludwig), Z. ges. Textilind., 1955, 57, № 17, 1137—1140 (нем.)**

Эмульсии шеллака (Ш) применяются в водн. печатных красках и входят в состав некоторых средств для ухода за полами. Предлагается ускоренный метод испытания водн. р-ров Ш на стабильность: 60—80 мл испытуемого р-ра помещают в 100 мл-склянку, плотно закрывают и ставят в сушильный шкаф при 60°. Для сред-

неевропейского климата р-ры можно считать стабильными, если они выдерживают эту т-ру в течение 6 дней без изменений из расчета, что 24 часа выдержки при этой т-ре соответствуют 30 дням хранения в обычных условиях. Чем выше содержание Ш в р-ре, тем ниже стабильность р-ра даже при эквивалентных кол-вах щелочи и равных pH. Условием стабильности является pH выше 7, лучше 7,2—7,3. Рекомендуется растворять Ш при помощи буры с доведением pH до 6,8 и добавлять летучую щелочь (NH<sub>3</sub>, морфолин) до pH 7,2—7,3. И. Ш.

**73185. Последние достижения в области полиэфирных смол. Эванс (Recent developments in polyester resins. Evans E. M.), Paint Manufact., 1955, 26, № 1, 21—22 (англ.)**

К числу последних достижений в области полиэфирных смол (I) относятся: жаростойкие I на основе хлорсодержащих компонентов, на комбинации простого полиэфирного мономера с хлорированным жаростойким в-вом и органич. соединением Sb, а также, модификацией эпоксидными смолами; термостойкие I на основе изофталевой к-ты (в качестве наполнителей, улучшающих светостойкость при старении, отмечаются терилен и найлон); применение смеси I со стиролом и катализатором для пропитки литейных деталей; сушка покрытий из I токами высокой частоты, что позволяет значительно ускорить процесс высыхания при сравнительно низкой т-ре (это особенно важно в случае подложки — кожи).

К. Б.

**73186. Новое в развитии алкидных смол. Маллер (New development in alkyd resins. Muller O. P.), Amer. Paint J., 1956, 40, № 21, 62, 64, 66, 68 (англ.)**

Технология изготовления алкидных смол в настоящее время изменяется в связи с появлением нового сырья: высших полиспиртов, новых масел, мочевино- и меламиноформальдегидных смол, диизоцианатов, силиконов, дивинилбензола, акриловых мономеров, новых р-рителей. Напр., простое холодное смешение диизоцианата, глицерина, жирных к-т (хлопкового масла) и р-рителей дает быстро сохнущие смолы типа алкидов. о-Фталевый ангидрид является до сих пор основным компонентом алкидов. В случае применения изофталевой к-ты образуются смолы с исключительной теплоустойчивостью и твердостью. Имеется тенденция к использованию масел с низким iodным числом в алкидах горячей сушки. Алкидные смолы благодаря исключительной адгезии, твердости и удобству нанесения широко применяются в разнообразных красках. Для внешней отделки домов алкидные краски применяются мало (только для мало или частично защищенных поверхностей). Применение изофталевой к-ты, а также комбинаций жирных алкидов с хлорированным парафином дают и в этой области многообещающие результаты.

Б. Б.

**73187. Невысыхающие алкидные смолы на кислотах таллового масла. Шварц, Луц (Nondrying alkyds from tallow acids. Schwartz R. F., Lutz G. A.), Paint and Varnish Prod., 1955, 45, № 12, 35, 96 (англ.)**

Невысыхающие алкиды (I) применяются с нитроцеллюлозой в покрытиях холодной сушки для автомобилей и мебели или с мочевино- и меламиноформальдегидными смолами — в покрытиях горячей сушки для холодильников, стиральных машин, нагревательных приборов и др. С целью снижения стоимости I был осуществлен их синтез на к-тах таллового масла (II). К-ты были получены путем последовательного проведения операций омыления отбеленного II р-ром KOH, разложения полученных мыл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и перегонки выделившихся к-т в вакууме в атм. N<sub>2</sub> в стеклянной аппаратуре. Показатели к-т были: титр 44, полное число 53, кислотное число 204. Ресептура I (в вес. %): к-т 35,8, глицерина 25,2, фталевого ангидрида 38 и фумаровой к-ты 1,0. Т-ра синтеза была ~220° при выдержке до получения требуемой вязкости. На полученных I были изготовле-

ны нитроцеллюлозные эмали — черная и белая. Соотношение компонентов в последней было: нитроцеллюлоза 1,0, пигмент 0,85 I 0,7 и дибутилфталата 0,2. Пигмент представлял собой смесь титановых и сурьмяных белил 1:1. Указанные эмали наносились толщиной ~90 м по грунту горячей сушки на стальные щиты. По блеску и прочности на истирание эти покрытия не уступали обычным. Испытания во Флориде в течение 3 месяцев показали также удовлетворительные результаты.

К. Б.

**73188. Тиксотропные алкидные смолы.** Норт (Thixotropic alkyds. North A. G.), Paint Technol., 1955, 19, № 219, 409—410 (англ.).

Тиксотропные краски (I) отличаются от обычных тем, что они могут находиться в состоянии мягкого геля, переходящего в подвижную жидкость при встряхивании или перемешивании. Преимущества I заключаются в улучшенной укрывистости однослойного покрытия, хорошем розливе при нанесении кистью и отсутствии явления оседания пигментов. I могут быть получены введением соответствующих пигментов, обуславливающих эффект тиксотропии, или добавок Al-стеарата Al или окисленного каучука. Эти способы позволяют получать только матовые покрытия ограниченных расцветок. Получение глянцевых покрытий различных цветов возможно путем применения тиксотропных алкидов. Приведены кривые падения вязкости I на таких смолах в зависимости от содержания связующего и пигмента при различных скоростях сдвига.

К. Б.

**73189. Алкидные аэрозольные эмали.** Энгелхардт (Alkyd aerosol enamels. Engelhardt Carl L.), Paint Ind. Mag., 1954, 69, № 8, 30—31 (англ.).

Рассмотрены проблемы, возникающие при разработке составов алкидных аэрозольных эмалей: необходимость охлаждения смеси эмали и разбрызгивающего в-ва (I) ниже t-ры кипения I, вязкость эмали при этой t-ре, совместимость эмали с I, стабильность смесей при хранении и склонность в них к осаждению пигментов, сочетание в эмалях высокого содержания сухого остатка с низкой вязкостью, тонкое диспергирование пигментов со смачивающими в-вами, выбор смеси р-рителей, позволяющей избежать побеления пленки при окраске в условиях повышенной влажности.

М. Г.

**73190. Алкидноакриловые смолы.** Зейферт (Le resine alchidico-acriliche. Seifert Ernst), Chimica e industria, 1954, 36, № 6, 479—481 (итал.; рез. англ., франц., нем.).

Фирмой Rohm & Haas Co. в Дармштадте (ФРГ) разработан способ получения алкидноакриловых смол (I) сополимеризацией полиэфирных и акриловых смол. Торговые марки I «Плексизоль» 5155, 5159, 5168, 5175 и 5180. I совместимы с большинством пленкообразующих в-в, применяемых в лакокрасочной пром-сти, улучшают адгезию и стойкость красок и лаков. Особо рекомендуется применение I в рецептурах с повышенной погодостойкостью и улучшенным старением. См. РЖХим, 1956, 17648.

И. Р.

**73191. Фракционирование продуктов поликонденсации.** Чепелак (Fraktionace polykondensátu. Čepelák Josef), Chem. průmysl., 1956, 6, № 106—109 (чеш.; рез. русс., англ.).

Описано фракционированное осаждение *n*-трет-бутилфенольного новолака (I) [р-ритель — осадитель: ацетон — петр. эфир.  $\text{CH}_3\text{OH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ , щелочь—к-та], крезольного новолака [ацетон — петр. эфир, ацетон+ $\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1), щелочь—к-та] и полиглицерин — адипината (II) [бутанол — петр. эфир], а также фракционированной изотермич. сорбцией с помощью активного угля. При всех переменных способах получены фракции, отличающиеся по величине мол. веса: у II мол. вес 1-ой фракции 513, 4-ой (последней) 345; у I, фракционированного методом изотермич. сорбции, получено 50%

смолы со средним мол. в. 300 и 50% с мол. в. 1475.

Л. П.

**73192. Покрытия на основе эпоксидных смол.** Кронмейер (Epon rasin finishes. Kronmeier M. C.), Industr. Finish (Indianapolis), 1955, 31, № 11, 46—48, 50, 52, 54 (англ.).

Краткий обзор известных видов покрытий на основе «чистых» и модифицированных эпоксидных смол. К. Б.

**73193. О лаках для горячей склейки.** Циммерман, Бруммак (Über Heiß—Sieglake. Zimmermann Werner, Brummack Günther), Farbe und Lack, 1954, 60, № 4, 137—138 (нем.).

Исследовано влияние различных типов коллоксилинов (I) на способность горячей склейки у лаков, изготовленных на их основе. Летучая часть лаков состояла из 10% этилацетата, 30% толуола и 10% бутилацетата (85%-ного). В качестве гидрофобизирующего в-ва добавлялся парафин, а в качестве пластификатора — дибутилфталат. Кроме того вводилась: мягкая смола — «урезин В» и твердая смола — виниловая. Отношение I к пластификатору равнялось 10:8. Испытание проводилось путем склейки согнутой лакированной фольги при 135° в течение 1 сек. и последующего разрыва на машине Шоппера. Способность к горячей склейке улучшается с уменьшением содержания азота в I в пределах 12,21—10,67%, а также с повышением спирторастворимости I. Вязкость I не влияет на способность к горячей склейке.

М. Г.

**73194. Алкоксиды алюминия в алкокси-алюминиевых мылах.** Корф (Aluminium alkoxyden en alkoxy-aluminiumzepen. Korf Chr.), Verfrkroniek, 1955, 28, № 5, 137—142 (голл.; рез. англ.).

Исходя из представлений о р-циях алюминия с гидроксилами, алкоксирадикалами и карбоксильными группами и используя теорию координационных структур и водородных мостиков, приводятся схемы построения ассоциированных комплексов алюминиевых мыл жирных к-т, содержащих алкоксигруппы. Далее автор рассматривает производные алкоксимыл — тетрамер алкоксидов, димер алкоксимыла и ацетилацетонат алюминия. Описываемые соединения обладают свойствами загустителей. Наличие в описываемых комплексах слабых связей в добавочных валентностях обуславливает их тиксотропные свойства. Алкоксиды алюминия пригодны для получения красок, которые хорошо просушиваются в толстых покровных слоях.

М. Н.

**73195. Модифицированный протеин для стабилизации латексных красок.** Ронаи, Уэйсберг (Modified proteins for stabilizing latex paints. Ronai Kenneth S., Weisberg Samuel M.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 4, 774—777 (англ.).

К числу наиболее хороших стабилизаторов (защитных коллоидов) для латексных красок (I) относятся протеины (II): соевый протеин и казеин. Однако, в присутствии поливалентных катионов, напр. Са, находящегося в жесткой воде или в пигментах — наполнителях, происходит взаимодействие II с этими ионами, результатом чего является нарастание вязкости I и выпадение II и пигмента. Это приводит к изменению цвета I и вызывает сорность на покрытии. Исследовалось влияние модификации II на стабильность вязкости и пигментной суспензии I при длительном хранении, замерзании и оттаивании. Модификация включала: частичный гидролиз в присутствии энзимы — трипсина, блокировку отдельных реакционноспособных групп (аминных — формальдегидом и карбоксильных — окисью пропиленом), восстановление  $\text{NaHSO}_4$  и обработку нагреванием р-ров II в  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{KOH}$ . Проверка производилась путем определения динамики изменения вязкости смесей р-ров (II) с  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  в процентном соотношении 20:10 и изготовленных по обычным рецептурам I на Са-пигментах ( $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ ). Установлено, что нан-



лучшая совместимость с ионом Са, наибольшая стабильность вязкости I и полное отсутствие явления сгущивания пигмента, как при естественном хранении в течение 13 месяцев, так и при ускоренном испытании при 60° в течение 40 час., а также при попеременной выдержке I 24 часа при 0 и 18—23° обеспечивается применением II, гидролизованного энзимами. Хорошие результаты были получены с II, обработанными  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{NaHSO}_4$ .

**73196. Пигментирование эмульсионных систем. Мас-сарио** (The pigmentation of emulsion systems. Mas-sario James), Offic. Digest., 1953, № 346, 814—824; Amer. Paint J., 1953, 38, № 60, 10, 12—18. Paint, Oil and Chem. Rev., 1953, November, 57, 58, 60—64 (англ.).

Исследовано влияние методов изготовления латексных красок из латексов из сополимера бутадина со стиролом (70% стирола) и предварительно пластифицированной полистирольной эмульсии на их свойства. Испытывались: вязкость красок после изготовления и после 10-месячного хранения, величина pH, склонность к оседанию, способность пленок к истиранию. Наименее стабильные краски были получены при изготовлении в колл. мельнице. Наибольшей вязкостью после хранения обладали краски, изготовленные на высокоскоростных бегунах. Из красок, изготовленных одним и тем же способом, сильнее загустевают содержащие 45 об. % пигмента и слабее — с 15 об. % пигмента. Краски с  $\text{pH} < 8,5$  оказались нестабильными. Предполагается, что на стабильность оказывает влияние порядок загрузки компонентов краски.

**73197. Сокращение длительности производственного цикла получения ультрамарина. Кьюминс, Гесслер** (Short-cycle synthesis of ultramarine blue. Kumins C. A., Gessler A. E.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 3, 567—572 (англ.).

Разработаны способы получения ультрамарина из осажденного цеолита и щел. соли органич. к-ты, что позволило контролировать процесс и сократить длительность цикла, занимавшего при существующем способе 1—2 недели.

**73198. Критические замечания о качестве покрытых красок. Яницкий** (Uwagi krytyczne o jakości farb kryjących. Janicki Antoni), Przegl. skorzany, 1955, 10, № 9, 217—218 (польск.).

Поставлен вопрос о необходимости увеличения стандартности покрытых красок польского произ-ва: регламентации оттенков, степени блеска и матовости. Л. П.

**73199. Лаковая краска горячей сушки для золочения. Пек** (Heat-drying varnish gold ink. Peck Charles J.), Printing Mag., 1954, 78, № 6, 54 (англ.).

Для золочения применяется краска, содержащая лак для тиснения, изготавливаемый на основе синтетич. смол (25% сухого остатка), легкий светлорозоватый порошок и ксилол. Установлено, что ксилол нефтяного происхождения вызывает потускнение окраски. Обычно, в резервуар помещают 0,95 л лака, разбавляют его ксилолом и вводят не более трех чайных ложек бронзового порошка. Позднее, если это требуется, добавляют еще порошка, но в кол-ве, не превышающем того, которое требуется до достижения укрывистости. Избыток порошка помимо удорожания краски препятствует всплыванию (лифтингу) порошка, что влечет за собой потускнение окраски и ее зернистость. Перед проведением работы краску дополнительно разбавляют ксилолом до водянистой консистенции. Добавка даже небольшого кол-ва уайт-спирита вызывает потускнение. Состав предназначен для горячей сушки, после которой пленка, сохраняя гибкость приобретает добавочный блеск.

**73200. Процессы окисления и дегидратации жиров для получения высыхающих масел. 2. Дегидрирование гидроксильных жиров. Уэса-Лопе** (Pro-

cesos de oxidación y deshidratación de sustancias grasas para la obtención de aceites secantes. II. Estudio de la deshidratación de sustancias grasas hidroxiladas. Huesa Lope, José M.), Grasas y aceites, 1955, 6, № 1, 23—29 (исп.).

При дегидрировании гидроксильных жиров образуются двойные связи, способствующие высыханию масла. В качестве катализаторов наиболее пригодны  $\text{NaHSO}_4$  и  $\text{W}_2\text{O}_5$  в кол-ве 2%, обработку ведут в течение 30 мин. при 100—150° и давлении 10 мм. Ацетиловое число (АЧ) в процессе дегидрирования быстро падает, иодное число (ИЧ) поднимается до максимума, затем слегка снижается вследствие полимеризации; также меняется и вязкость. Исследование спектров поглощения у различных масел показывает, что у хлопкового масла и масла виноградных косточек преобладают триеновые и тетраеновые связи, у касторового — диеновые (переход рицинолевой к-ты в изолинолевою). См. РЖХим, 156, 14489.

**73201. Исследование алюминиевых мыл — I. Трехзамещенные алюминиевые мыла. Меротра Панде** (Studies in aluminium soaps-I. Aluminium tri-soaps. Mehrotra R. C., Pande K. C.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 1, 60—65 (англ.).

Разработан метод получения трехзамещ. алюминиевых мыл валериановой, лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой к-т, основанный на проведении р-ции изопропилата Al с жирной к-той  $[\text{Al}(\text{O}-\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7)_3 + 3\text{R} \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OOCR})_3 + 3\text{-изо}-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]$  в условиях постепенной отгонки образующегося изопропилового спирта в виде азеотропной смеси с бензолом. Показано, что при этой р-ции замещение двух групп изопропилолата и, соответственно, образование двух молекул спирта происходит с большой скоростью, третья же группа реагирует очень медленно, очевидно, вследствие стерич. препятствий. Триацетат алюминия в этих условиях не образуется и может быть получен только при р-ции изопропилолата алюминия с избыточным кол-вом уксусного ангидрида. Подробно описаны эксперим. условия получения алюминиевых мыл.

**73202. Стекловидные эмалевые покрытия. Мердок** (The vitreous enamel finish. Murdoch A. W.), Paint, Oil and Colour J., 1955, 127, № 2956, 1470—1473 (англ.). Приведен обзор произ-ва и применения стекловидных эмалей, представляющих в основном боросиликаты К, Na, Са и Al с Zn и Ва.

**73203. Лаковые и эмалевые покрытия горячей сушки. Харви** (Lacquers, synthetic enamel coatings and stoving finishes. Harvey A. A. B.), Industr. Finish. 1955, 9, № 88, 143—145 (англ.).

Общие сведения о промышленных процессах окраски.

**73204. Современная техника нанесения покрытий при помощи распыления в пламени и вихревого наплавления. Геммер** (Heutiger Stand des Flammspritzens und Wirbelsintern. Gemmer E.), Chem.-Ingr.-Techn., 1955, 27, № 10, 599—600, 601 (нем.; рез. англ., франц.).

Для коррозионностойких, изоляционных и стойких против истирания покрытий, наносимых на металлы и другие конструкционные материалы, применяются способы огневого распыления и вихревого наплавления пластич. в-в.

**73205. Окраска и защита стальных конструкций. Фанкатт** (The protection of structural steel. Painting and protection of steel structures. Fancutt F.), Chemistry and Industry, 1955, № 47, 1492—1502 (англ.).

Описаны существующие методы защиты от коррозии стальных ж.-д. конструкций, мостов и различных сооружений путем окраски. Обсужден метод подготовки и грунтовки поверхности. Приведены рецептуры лакокрасочных покрытий, а также условия и методы их нанесения.

**73206. Окраска кабин и шасси грузовых машин по заказу потребителя. Джексо́н** (Custom painting of truck cabs and chassis. Jackson H. E.), Industr. Finish. (Indianapolis), 1954, 30, № 3, 26—28, 30, 32, 34 (англ.)

Описан технологич. процесс окраски кабин и шасси грузовых автомобилей. М. Г.

**73207. Тепловая сушка лаковой пленки. Берихард** (Lacktrocknung mittels Wärme. Bernhard Paul), Techn. Rundschau, 1955, 47, № 39, 9—10 (нем.)

Обзор по вопросам теории и технологии сушки лакокрасочных покрытий ИК-излучением. И. З.

**73208. Сушка лаков инфракрасными лучами. Берихард** (Lacktrocknung mit infraroten Strahlen. Bernhard Paul), Ind. vernice, 1954, 8, № 6, 153—155 (нем.)

Описание процесса сушки ИК лучами. Сушка ИК-излучением наиболее применима для лаков на основе алкидномочевинных или фенольных смол, а также битумных лаков, и мало эффективна для жирных масляных лаков, поскольку, ускоряя конденсационные и полимеризационные процессы, она мало влияет на скорость процессов окисления. Применение в лаках высококипящих р-рителей уменьшает опасность возможных перегревов в процессе сушки. М. Г.

**73209. Фосфатирование. Берихард** (Die Phosphatierung. Bernhard Paul), Ind. vernice, 1954, 8, № 4, 99—100 (нем.)

Краткие сведения о сущности процесса фосфатирования монофосфатом цинка, свойствах фосфатных пленок и их применении для защиты от коррозии металлич. изделий и конструкций, электроизоляции и повышения маслоемкости трущихся поверхностей. М. Г.

**73210. Колориметрическое определение фталоцианиновых пигментов. I, II. Гизольфи** (Misura colorimetrica su pigmenti di ftalocianina. I, II. Chisolfi Giancarlo), Ind. vernice, 1955, 9, № 7, 181—183, № 8, 203—205 (итал.)

Исследованы синие фталоцианиновые пигменты: неустойчивый (I) и устойчивый (II) к р-рителям. Исследование проведено с целью определить влияние флокуляции и рекристаллизации на тон окраски. Для исследования применен колориметр с фотоэлементом. При обработке р-рителями (толуол-кислота 1:1) пигменты I и II ведут себя в колориметре аналогично: наблюдается повышение процента отражения в зеленом и желтом фильтрах и снижение в синем, а общий процент отражения почти не изменяется; поэтому снижение интенсивности пигментов можно объяснить чисто физич. явлением агрегации и флокуляции, а не изменениями в тоне. При нагревании до 480° происходит агрегация частиц, не изменяющаяся под влиянием активных р-рителей; процент отражения остается почти неизменным, и пигмент I получает сходство с II. Построены колориметрич. кривые для медных фталоцианиновых пигментов I и II. Как показывает исследование этих кривых, растирание пигмента после обработки р-рителями не улучшает его снизившейся интенсивности. Лучшим способом придать пигменту I устойчивость является его термич. обработка (нагрев до 480°) без доступа воздуха; по охлаждению I дает ту же колориметрич. и рентгенографич. картину, что и II. З. Б.

**73211. Структура красочных пленок. Белл** (The structure of paint films. Bell S. H.), J. Oil and Colour Chemist's Assoc., 1955, 38, № 10, 595—618, 619—623. Paint Technol., 1955, 19, № 213, 190—191 (англ.)

Изменения структуры пленок могут вызываться хим. и физ. воздействиями, влиянием пигментов и изменениями, происходящими в течение сушки. Наличие в красочных пленках пигмента оказывает влияние на их структуру, вследствие возможности р-ций пигмента со связующим или абсорбции пигментами некоторых ком-

понентов связующего. Важным фактором является различная величина частиц пигмента, которая благоприятствует более высокому критич. объемному содержанию пигмента. Т. Ф.

**73212. Посинение пигментированных внешних покрытий. Действие, причины, устранение. Хёрнер** (Blauanlaufen von pigmentierten Außenanstrichen. Wirkung, Ursache und Abhilfe. Hörner A.), Dtsch. Farbe-Z., 1954, 8, № 7, 279—282 (нем.)

Описано наблюдающееся у некоторых покрытий образование налета с синим отливом. Налет образуется уже по прошествии 3 дней с момента их нанесения и ясно заметен через 14 дней. После удаления тряпкой он скоро образуется вновь. Облучение лампой накаливания ускоряет образование налета. Чаще всего это явление имеет место у эмалей, изготовленных на полимеризованном масле, пигментированном цинковыми белками, с содержанием 10% рутинльно-титанового пигмента; связующее состоит из смеси полимеризованных льняного и тунгового масел. Налет, хотя и в более слабой степени, образуется также на пленках более быстросохнущих эмалей, содержащих меньшее кол-во штандоля, пленках эмалей на основе алкидных смол, модифицированных штандолем и непигментированных лаков. Одни и те же покрытия во влажном климате более склонны к посинению, чем в сухом, причем посинение наблюдается преимущественно на вертикальных плоскостях. Вероятной причиной посинения является длительная варка под вакуумом сырого тунгового масла, совместно с лаковым льняным маслом. Тунговое масло при этом образует гелеобразные или высокомолекулярные частицы, плохо растворимые и поэтому, выделяющиеся впоследствии из пленки в процессе линоксинаобразования, имеющие в отраженном свете под микроскопом форму капель. Накраски, пигментированные цинковыми белилами, обладающими повышенной активностью, вследствие большого содержания свинца и без добавки титанового пигмента, не проявляют склонности к посинению. Таким образом, избежать посинения можно сократив время варки масляной основы или повысив активность цинковых белил. М. Г.

**73213. Установка для ускоренного испытания материалов на погодостойкость. Янг, Шпунд** (Der „Atlas“ — Weather-Ometer — ein modernes Materialprüfgerät zur kurzfristigen Prüfung auf Wetterbeständigkeit. Jangg G., Spund W.), Farbe und Lack, 1955, 61, № 12, 561—563 (нем.)

Описана установка („Atlas“-Weather-Ometer), методика ускоренного испытания лакокрасочных покрытий на погодостойкость. Приведена шкала оценки покрытий для практич. применения и подразделения их на 4 класса во взаимосвязи с предполагаемым сроком их службы — долговечностью. Прибор применим для испытаний на погодостойкость многих материалов — металлов, пластмасс, керамич. материалов, стекла, эмали и т. д. Б. Ш.

**73214 П. Лакокрасочные материалы и окрашиваемые изделия** (Coating compositions and coated articles). [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij] Австрал. пат. 165138, 29.09.55

Патентуется лакокрасочный материал на основе эфира многоатомного спирта и неперелесных жирных к-т с 12—22 атомами С и соли щел. металла алкилированной оксигензойной к-ты с числом атомов С в алкильном радикале не менее 6. Материал легко образует морщинистые покрытия. К. Б.

**73215 П. Смолообразные эфиры продуктов алкенил-феноляльдегидной конденсации** (Resinous ethers of alkenylphenol/aldehyde condensates) [British Resin Products, Ltd]. Англ. пат. 721713, 12.01.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, 127, № 2946, 874 (англ.)]

Эфиры применяются в качестве в-в, улучшающих качество как высыхающих масел (напр., соевого), так и синтетич. масел, и как заменители смол и масел в лаках, красках и эмалях. Более низкомолекулярные продукты конденсации являются подвижными жидкостями, пригодными для нанесения кистью без добавления р-рителя. С добавлением сиккативов они могут быть использованы в обычных красках, масляных и летучих лаках, непосредственно для нанесения распылением или погружением без применения каких-либо огнеопасных и вредных для здоровья р-рителей. Эфиры гидрофобны и цвет их меняется от светлосерого до золотистого. М. Г.

**73216 П. Полиэтиленовые композиции для покрытий (Polyethylen coating compositions)** [Compra Plastics Ltd]. Австрал. пат. 160931, 17.02.55

Композиция из полиэтилена со средним размером частиц не  $> 0,6 \mu$ . Частицы получают измельчением при пониженной т-ре полиэтилена в р-ителе (образующем истинный р-р при повышенной т-ре). Композиция применяется для покрытия пьезокристаллов. Я. К.

**73217 П. Краска, содержащая поливинилацетат и хлоркаучук и процессы ее изготовления. Пьерар (Paint containing polyvinyl acetate and chlorinated rubber components and processes of making. Pierard C. A.)** [Wright Stephenson and Co., Ltd]. Англ. пат. 718915, 24.11.54 [Prevent and Control, 1955, 2, № 2, 62 (англ.)]

Способ улучшения поливинилацетатных (ПВА) продуктов, для использования их в красках, клеях и т. п., путем введения хлоркаучуковых (ХК) компонентов. Низкомолекулярный ПВА и ХК растворяют в толуоле или ксилоле, к которым могут быть добавлены бутил- или амилацетат. Напр., антикоррозийная краска для металлов может быть приготовлена из содержащей 15% дибутилфталата вышеуказанной композиции в качестве среды 4,55 л совместно с  $MgO$  170,1 г, трехокисью хрома 3175 г, молотым тальком 226,8 г. М. Г.

**73218 П. Лак горячей сушки. Мертенс (Einbrennlack. Mertens Willi)** [Siemens — Schuckertwerke Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 920268, 18.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 28, 6630 (нем.)]

Способ получения лака горячей сушки для лакировки проводов состоит в том, что к низкомолекулярному бутадиевому полимеру («Буна К-32») (I) добавляют низкомолекулярные, ненасыщ. углеводороды, особенно с т-рой кипения (при 760 мм)  $> 160^\circ$  (гекса- или октагидронафталин, гексадецен, лимонен, пинен, дициклопентаден, диметилфульвен, гексилфульвен, пентаметилфульвен или метилнонилфульвен), в данном случае полимеры таковых или их смеси. Одна часть I может быть заменена на частично гидрированный I. К готовому лаку делают добавки (альдолинафталины) в кол-ве 2—5% для защиты против старения каучука. Целесообразно уплотнять смесь в токе  $CO_2$  при 220—300°. Покрытие устойчиво против щелочей и к-т. Н. А.

**73219 П. Аминосмола. Уайтхилл, Арвин (Aminoplast resins. Whitehill Lynwood N., Arvin James A.)** [Sherwin-Williams Co]. Пат. США 2704750, 22.03.55

Покрывная композиция, растворимая в масляносмоляных лаках и нерастворимая в  $H_2O$ , содержит продукт конденсации альдегида (напр., формальдегида, ацетальдегида, масляного альдегида, фурфурола, бензальдегида) и соединения, имеющего не менее двух аминогрупп, содержащих способные замещаться Н-атомы (напр., мочевины, полиаминодиазины, полиаминотриазины). Конденсация проводится в кислой водн. среде при молярном отношении альдегида к аминогруппам 1,2—2,1, при содержании не более 5% (от веса продукта конденсации) катализатора — эфира дикарбоновой к-ты с ф-лой  $HOOC(MeSO_3-)-RCOOY$ , где Me — солеобразующий ион металла или  $NH_4^+$ , R — насыщ. алифатич. углево-

дородная группа, замещенная сульфогруппой у одного из С-атомов в положении  $\alpha - \beta$  по отношению к группам  $-COOH$  и  $-COOY$ , но не содержащая других замещающих групп; X и Y представляют замещенные (или гидроксилзамещенные) алкил-, алкил-, арил- или аралкилгруппы, содержащие 1—12 атомов С. С. Ш.

**73220 П. Сополимеры стирола (Styrene copolymers)** [Lewis Berger and Sons Ltd]. Австрал. пат. 162598, 12.05.55

Способ получения сополимеров стирола состоит в сополимеризации стирола или его производных с ненасыщ. соединениями, содержащими свободные ОН-группы, и в последующем взаимодействии этих ОН-групп с ди- или полиизоцианатами до процесса, в процессе или после процесса сополимеризации. Соплимеры применяются для покрытий. Б. К.

**73221 П. Производство смолоподобных полиалкоголей (Fabrication de polyalcools résineux)** [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Франц. пат. 1082339, 28.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 994 (франц.)]

Композиции для покрытий, состоящие из органич. полиизоцианата и смолоподобного полиалкоголя, который может быть получен взаимодействием полифенолов в присутствии основания с полигалондогидринами или эпигалондогидринами. Я. К.

**73222 П. Способ получения высокохлорированных смол для лаков. Вольц, Эйхлер (Verfahren zur Herstellung hochchlorierter Lackharze. Wolz Hermann, Eichler Fritz)** [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 934669, 3.11.55

Способ получения указанных продуктов путем хлорирования высококипящего остатка от произ-ва дифенила, в присутствии катализаторов хлорирования в ядро, отличается тем, что сначала производится предварительное хлорирование до степени, соответствующей  $\sim 5-30\%$  -ному содержанию хлора, затем продукт перегоняется, после чего хлорирование продолжается до требуемой степени. В качестве катализаторов применяются в-ва, которые не вызывают изменение цвета (иод или сульфидные соединения, напр. сульфид сурьмы). Пример: 40 вес. ч. остатка произ-ва дифенила хлорируются в присутствии 20 ч.  $FeCl_3$  при 120—150° до плотности 1,2—1,5 при 100°. Продукт хлорирования нейтрализуется щелочью, после чего перегоняется. Дистиллат — слегка желтое вязкое масло с содержанием хлора 20—25%. Выход дистиллата — 90%. 500 вес. ч. полученного дистиллата хлорируются в присутствии 5 вес. ч. пентасернистой сурьмы при 120—200° до плотности 1,56 при 150°. Продукт хлорирования продувается воздухом и выливается в противень. Полученная смола, слабого желто-коричневого цвета, имеет содержание хлора 61—62% и т-ру каплепадения 116—118°. М. А.

**73223 П. Способ получения матовых лаков. Хеймер (Verfahren zur Herstellung von Mattlacken. Heijmer Gustaf Bristol)**. Пат. ФРГ 927591, 12.05.55

Способ получения матовых лаков состоит в конденсации, в присутствии катализатора, мочевино- (или) меламноформальдегидной смолы с нитроцеллюлозой и алкидной смолой в среде р-рителя, напр. смеси ксилола, бутилацетата, этилгликоля и спирта. В качестве катализатора применяют кислотные в-ва: 37%-ную  $HCl$  и 84%-ную  $H_3PO_4$  в р-ре спирта или шавелевую к-ту,  $ZnCl_2$  и другие в-ва; с обычными лаковыми связующими и р-рителями они дают прозрачные р-ры. Процесс ускоряется при нагревании, увеличение т-ры изменяет степень матовости лака. Для нейтрации, прекращения влияния катализатора добавляют р-р  $Zn$ -стеарата в толуоле или триэтаноламин, не влияющие на прозрачность р-ра. Прерывая процесс конденсации на определенной стадии или изменяя кол-во нейтрализующего в-ва (материальной добавки), можно получать лаки с различным матовым эффектом. В определенных случаях, напр., при



получении матовых лаков путем варки при  $t$ -ре  $100^\circ$ , такие добавки не применяют. Продукты конденсации обладают превосходными матирующими свойствами. Приведен пример получения матового лака.

**Б. Ш.**  
**73224 П.** Состав желтого покрытия, у которого при нагревании увеличивается желтизна и предотвращение этого явления. Морхед (Heat fugitive yellow coating composition and process of making it and a film formed of it. Morehead Beachley Alfred) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2719090, 27.09.55

Патентуется состав для белого органич. покрытия, который содержит красящее в-во (I), желтеющее от нагревания. Этот состав содержит органич. пленкообразователь, пигмент и совместимое нетеплостойкое желтоокрашенное в-во (II) типа 4-аминоазобензола, копулированного с фенолом, 4-диметиламиноазобензола, м-нитро-п-толуидина, копулированного ацетоксиусным анилином, 4-аминоазобензола, или анилина, копулированного с фенолом. Повышенная желтизна, которая развивается в I при нагревании состава, возмещается соответственно равным уменьшением желтизны II.

**Б. Ш.**  
**73225 П.** Метод производства пигментной  $TiO_2$ . Таннер, Холл (Production of titanium dioxide pigments. Tanner Charles A., Jr, Hall Daniel C.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 515419, 09.08.55

Способ произ-ва пигментной  $TiO_2$  с улучшенными электрич. стойкостью и структурой состоит в мокром размоле и гидравлич. классификации водн. шел. шлама прокаленной  $TiO_2$ , содержащего водорастворимые соли, до образования водн. суспензии не образующих хлопья пигментных частиц  $TiO_2$ . В шламе, нагретом до  $60-80^\circ$ , растворяют водорастворимое соединение  $Ba(BaCl_2)$  в кол-ве, достаточном для образования хлопьев из названных частиц, к соединению  $Ba$  добавляют (0,4—0,7% от веса  $TiO_2$ ) водорастворимое соединение  $Al$ , растворенное в шламе; рН хлопьевидного шлама устанавливают на нейтр. р-цию. Шлам фильтруют, фильтрпрессные лепешки промывают до удаления катионов многовалентного металла и достижения уд. электрич. стойкости  $TiO_2$  до  $\geq 25000$  ом. Продукт высушивают и тонко измельчают.

**Б. Ш.**  
**73226 П.** Алюминиевая пигментная паста. Аллен (Aluminum paste pigment. Allen Everett R.) [Metals Disintegrating Co., Inc.]. Канад. пат. 515261, 2.08.55

Алюминиевая пигментная паста с улучшенной способностью всплывать (лифинга) содержит алюминиевый чешуйчатый пигмент, жидкую углеводородную фазу (I), в-во, способствующее всплыванию пигментных частиц и 0,2—5,0% от веса пигмента алифатич. спирта ф-лы  $C_nH_{2n+1}-OH$  (где  $n = 12-20$ ), растворимого в I. Паста более стойка, лучше сохраняется, чем паста, не содержащая спирта.

**Б. Ш.**  
**73227 П.** Алюминиевая пигментная паста. Ноэл (Aluminum paste pigment. Knoll Alexander F.) [Metals Disintegrating Co., Inc.]. Канад. пат. 515263, 2.08.55

Улучшенная алюминиевая пигментная паста содержит  $Al$  в виде чешуек, жидкую углеводородную фазу, в-во, способствующее всплыванию (лифингу) пигментных частиц, несвязанную воду и значительное кол-во реагирующего с водой соединения (I) из класса ангидридов и кетенов жирных к-т ф-лы  $C_nH_{2n+1}-CH_2COOH$  с  $n = 12-18$ . Кол-во I может быть 0,1—1%, но не  $< 0,03\%$ , достаточное для взаимодействия с водой. Паста более стойка, лучше сохраняется, чем паста, не содержащая ангидридов и кетенов.

**Б. Ш.**  
**73228 П.** Получение пигментированных вальцованных паст. Бирдселл (Manufacture of pigmented chips. Birdsell Wallace A.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2718513, 20.09.55

Пигментированная вальцованная паста для применения в пигментированных покрытиях состоит из продукта сополимеризации винилового соединения, структурной ф-лы  $R-CH=CH_2$  (где  $R$  — фенильный или замещ. фенильный радикал) со вторичным алкильным полуэфиром этилен- $\alpha, \beta$ -дикарбоновой к-ты (в молярном соотношении от 1:1 до 2:1), пластификатора и 60—70% пигмента от общего веса пасты.

**Б. Ш.**  
**73229 П.** Дисперсия пигментной газовой сажи. Зимонс (Carbon black pigment dispersions. Siemens Otto) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 511375, 29.03.55

Способ диспергирования газовой сажи состоит в предварительном смешивании увлажненной ( $< 25\%$  влаги) нитроцеллюлозы, пластификатора и сажи до получения влажного черного порошка, в котором все эти компоненты распределены равномерно. Вода в процессе такого смешивания берется в кол-ве 55—70% от общего веса пигмента, а общее кол-во пигмента и воды в масле может составлять 25—50%. При перетире на двухвалковой краскотерке пигментная дисперсия переходит в колл. состояние; при этом т-ра вала машины, вращающегося с меньшей скоростью, поддерживается  $60-79^\circ$ , т-ра более быстро вращающегося вала — в пределе не  $> 38^\circ$ . Продукт пропускают несколько раз через валы краскотерки до испарения по существу всей воды.

**Б. Ш.**  
**73230 П.** Процесс составления красок, предназначенных для автомобилей и другого промышленного оборудования. Бризон (Procédé de conditionnement des peintures particulièrement destinées à l'automobile et industries similaires. Brizon J. M. A.). Франц. пат. 1103527, 3.11.55 [Dtsch. Farben. Z., 1956, 10, № 3, 91, (нем.)]

Эмалевая краска состоит из минер. пигмента и органич. смеси р-рителей, которая содержит смолу или пластифицирующее средство. В качестве последних могут быть использованы естественная смола, как напр., смола даммара или эфир канифоли, а также синтетич. смолы, как напр., алкидные смолы или фенолформальдегидные. Таким путем получают лаки для распыления.

**Б. Э.**  
**73231 П.** Огнеупорное покрытие и способ его производства (Enduit ignifuge et procédé pour sa fabrication) [Marquise S. A. R. L.]. Франц. пат. 1079478, 30.11.54 [Teintex, 1955, 20, № 9, 651 (франц.)]

Покрытие содержит тонкоизмельченный натуральный продукт типа слюды, связующее (напр. полистирольную или винилацетатную смолу в виде р-ра или эмульсии) и пластификатор с т. кип.  $350-450^\circ$  (напр. трикрезилфосфат).

**Я. К.**  
**73232 П.** Органические сиккативы. Коффи, Райан, Уайтхилл (Organic driers. Coffey Charles A., Ryan Russell T., Whitehill Lynwood N.) [The Sherwin-Williams Co.]. Канад. пат. 509767, 1.02.55

Сиккатив содержит в сочетании с составом органич. покрытия фракции жирных к-т высыхающего масла и простые ароматич. циклич. соединения, у которых первый заместитель является типом окси- и замещ. оксидикалов, а второй заместитель находится в  $n$ -положении к первому и содержит СО-группу. В качестве сиккатива может быть применен  $n$ -оксibenзальдегид,  $\beta$ -метилумбеллиферон или пиперонал.

**Б. Ш.**  
**73233 П.** Покрытие, имитирующее снежный покров. Бантинг (Simulated snow coating. Bunting Albert L.) [Continental Filling Corp.]. Пат. США 2716637, 30.08.55

Способ получения искусств. снежного покрова на основе состава, состоящего из  $\sim 12\%$ -ных р-ров термопластичного в-ва типа полиметилакрилата, полиалкилметакрилата, полистирола или этилцеллюлозы и свободной жирной к-ты стеариновой или пальмитиновой.

состоит в том, что указанные в-ва автоматически расширяются при помощи сжатия под давлением га-лондзатм. алифатич. углеводорода, содержащего не менее одного атома F в молекуле, и который при нормальных условиях находится в газообразном состоянии.

**73234 П. Метод удаления пленок красок, масляных и летучих лаков с поверхности. Гамрат** (Method of removing paint, varnish and laquer films from surfaces. Gamrath Harry R.) [Monsanto Chemical Co.] Пат. США 2704278, 15.03.55

Удаление пленок осуществляется путем нанесения на окрашенные или лакированные поверхности негорючего жидкого алкилдиарилфосфата, имеющего флу-ROPO(OR')<sub>2</sub>, где R—алкильный или алкокси-этильный радикал, содержащий 1—12 атомов C, а R' и R"—фенильные или крезильные радикалы. Указанный состав наносят в необходимом кол-ве и оставляют на поверхности до разрыхления пленки, после чего пленку удаляют.

**73235 П. Способ удаления покрытий из силиконовых смол с луженых поверхностей. Стеблтон** (Method of removing a siloxane resinous coating from a tin surface. Stebleton Leo Frederick) [Dow Corning Corp.] Пат. США 2710843, 14.06.55

Покрытия из отвержденных силиконовых смол удаляют с луженых поверхностей, без повреждения слоя полуды, обработкой в течение не менее 30 сек. р-ром гидроокиси щел. металла в жидком гликолевом эфире, содержащем <1% воды и обладающего т-рой вспышки (определение в открытой чашке) не ниже 90°. Гидроокись щел. металла берется в таком кол-ве, чтобы рН р-ра был не ниже 11. Гликолевый эфир имеет общую флу RO(R'O)<sub>n</sub>R" (R—алкильный или моноциклич. арильный радикал; R'—алкиленовый радикал с 2—3 атомами C; n ≥ 1; R"—H, алкильный или моноциклич. арильный радикал), и содержит ≥ 7 атомов C. + B. У.

**73236 П. Лак для типографской краски. Вут** (Printing ink and varnish therefor. Voet Andries) [J. M. Huber Corp.] Пат. США 2720461, 11.10.55

Лак для типографской краски состоит из соли водонерастворимой смолы с кислотным числом ≥ 90 и азотсодержащего основания, не содержащего других элементов, кроме C, H, N и O, имеющего основную константу диссоциации > 1·10<sup>-5</sup>. Компоненты растворяют до конц-ии 20—75% в жидком связующем, способном растворять соль смолы, но не растворяющем свободную смолу. Связующим может быть один или несколько из нейтр. водосмешивающихся алифатич. р-рителей, типа спиртов, гликолей и их простых или сложных эфиров, содержащих 2—8 атомов C, и только такие элементы как C, H и O.

**73237 П. Типографская краска. Дани, Абботт** (Printing ink. Dunn H. C., Abbott E. C.) Австрал. пат. 163270, 23.06.55

Патентуется способ получения улучшенной типографской краски; она содержит краситель, смешанный или перетертый с сульфированным касторовым маслом, применяемым в качестве связующего, к которому добавляют небольшое кол-во сиккатива. Краску разбавляют достаточным кол-вом р-рителя до получения желаемой вязкости.

**73238 П. Способ лакирования или печатания на изделиях из полиэтилена. Герлих** (Verfahren zum Bedrucken oder Lackieren von Gegenständen aus Polyäthylen. Gerlich Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 931216, 4.08.55

Патентуется состав для лакирования или печатания на пленках, пластинах или прессизделиях из полиэтилена. В качестве связующего применяют р-ры полиэфиров, содержащие свободные OH-группы и полиизоцианаты, вместо обычных связующих, не дающих доста-

точной адгезии в этих условиях. Приведены типы органич. дикарбоновых к-т и многоатомных спиртов, применяемые для произ-ва полиэфиров и примеры полиизоцианатов. 30 ч. полиэфира, полученного из 3 молей адипиновой к-ты, 2 молей 1,2,6-гексанатриола и 2 молей 1,4-бутандиола растворяют в 70 ч. этиленгликолевого эфира монометилацетата. Р-р перетирают с 20 ч. красной Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (можно применять и красители) и смешивают, но только непосредственно перед нанесением покрытия с 15 ч. толуиленидиизоцианата, так как вязкость лака после хранения в течение 2—3 час. сильно возрастает и он почти желатинирует. Лаковые покрытия на полиэтиленовой подложке высыхают при нормальной (комнатной) т-ре или для ускорения сушки при 60—100°. Покрытия имеют очень хорошую адгезию, сильный блеск, очень прочны, не стареют, высокоэластичны, стойки против воздействия горячей воды и щелочей, нерастворимых в органич. р-рителях.

**73239 П. Процесс получения отпечатков на текстиле и других материалах, таких как кожа, бумага и т. п., с металлическим блеском, любого желаемого цвета, стойких к истиранию и промывке. Кох, Бабинский** (Process for producing metallic gloss print effects of any desired colour and resistant to rubbing and washing on textile and other materials, such as leather, paper and the like. Koch P. A., Babinsky A.) [Grasser and Co. A.-G.] Англ. пат. 716038, 29.09.54 [Dyer, 1955, 113, № 4, 297 (англ.)]

Металлич. порошок в смеси с частично конденсированными синтетич. смолами, загустителями и другими добавками, как, напр., катализаторами, красителями или другими пигментами, печатают на материал. Этот отпечаток затем защищают от механич. и хим. воздействий, печатая по нему рисунок прозрачным слоем синтетич. смолы, не содержащим металлич. порошок. Защитный слой наносится только в соответствии с рисунком и отпечаток ясно заметен на фоне материала в соответствии с характером поверхности. Рисунок отпечатка защитного слоя может покрыть рисунок первого отпечатка, точно совпадая с ним, но эффект значительно увеличивается, если он простирается за границы первого отпечатка. Пример: на хлопчатобумажном материале произведено печатание р-ром состава (в ч.): алюминиевой пудры 100, частично сконденсированной меламино-формальдегидной смолы 100, тиоцианата аммония 10,5%-ного р-ра метилцеллюлозы 500, воды 290. Когда отпечаток начинает высыхать и сцепляться с поверхностью, наносят второй слой р-ра состава (в ч.): частично конденсированной меламино-формальдегидной смолы 100, тиоцианата аммония 10, 5%-ного р-ра метилцеллюлозы 600, воды 290. После сушки на воздухе материал отверждают при 140° и прокрашивают светлосиним хлорантином 2 GL.

Подготовка поверхности 73749, 73750. Лакировка Al, Mg 73748. Лаки для серебрения пластинок 73124. Колориметр 72109

## ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

**73240. Исследование точки насыщения волокна древесины бука, дуба, ели и сосны. Крпан** (Untersuchungen über den Fasersättigungspunkt des Buchen-, Eichen-, Tannen- und Fichtenholzes. Krpan Jura) Holz Roh- und Werkstoff, 1954, 12, № 3, 84—91 (нем.)

Определена точка насыщения волокна (ТНВ) для древесины бука (35,5—36,7%), сердцевин дуба (35,2%), ели (45,5%) и сосны (45,2%). Исследована зависимость прочности к давлению от влажности древесины, влияние способа отбора пробы на ТНВ, зави-

симость ТНВ от местоположения пробы в стволе и различие ТНВ в сердцевине и заболони.

Ю. В. 73241. Адсорбция газов древесиной, целлюлозой и бумагой. I. Низкотемпературная адсорбция азота, бутана и двуокиси углерода древесиной ели и ее компонентами. Хазелтон (Gas adsorption by wood, pulp, and paper. I. The low-temperature adsorption of nitrogen, butane, and carbon dioxide by spruce wood and its components. Haselton William R.), Tappi, 1954, 37, № 9, 404—412 (англ.)

Исследована природа низкотемпературной адсорбции  $N_2$  (I),  $C_4H_{10}$  (II) и  $CO_2$  (III) образцами древесины ели, хлоритной холоцеллюлозой и хлоритной холоцеллюлозой, экстрагированной КОН. Описана аппаратура, методы исследования. Показано, что I и II адсорбируются только физически, а III растворяется в нецеллюлозных составных частях древесины ели и сильно адсорбируется древесиной целлюлозой. Поэтому III не пригодна для изучения площади поверхности адсорбента. Более пригодным является азот. Лучшие результаты вычисления площади поверхности по изотермам адсорбции получены при комбинированном изучении площади на целлюлозе и бумаге.

М. Ч. 73242. О действии металлического натрия в жидком аммиаке на медноаммиачный лигнин осины и еловую древесину. Шорыгина Н. Н., Семечкина А. Ф., Тр. Ин-та лесхоз. проблем АН ЛатвССР, 1955, 8, 37—41

При обработке металлич. натрием в жидком аммиаке лигнина осины, выделенного по медноаммиачному способу, образуется в 2 раза больше низкомолекулярных продуктов разложения, растворимых в эфире, чем в случае лигнина ели. Эфиром из шел. р-ра выделен дигидроэнол, идентифицированный в виде бензоата, и фракция т. кип.  $116^\circ$ , которая после ацетилирования дала кристаллич. ацетат с т. пл.  $88-89^\circ$ . Эти данные аналогичны с таковыми для ацетата 4-окси-3,5-диметоксифенилпропана, полученного в небольшом кол-ве Гиббертом при гидрировании древесины клена в присутствии скелетного Ni-катализатора. Из продуктов, извлекающихся эфиром из кислого р-ра, пока не удалось выделить пропанола сиреневого ряда, аналогичные полученным из лигнина ели. Фенолы, полученные из кислого р-ра с выходом 50% от общего кол-ва продуктов, были в одном случае ацетилированы, в другом метилированы. При разгонке ацетатов был выделен ацетат 4-окси-3,5-диметоксифенилпропана. Последний найден при извлечении эфиром из реакционной смеси как в вытяжке щелочного р-ра, так и в вытяжке кислого. Обработка металлич. натрием в жидком аммиаке «природного» лигнина ели (не изолированного из древесной ткани) показала, что «природный» лигнин близок по структуре к лигнину изолированному. Установлено наличие групп  $OSn_3$  как в целлюлозе, так и в гемцеллюлозах, но наличие их не обусловлено загрязнением углеводов лигнином, который в условиях опыта полностью отделяется. Из растворимых в эфире низкомолекулярных продуктов разложения древесины был выделен дигидроэнол, идентифицированный в виде бензоата. Высказано предположение, что углеводы связаны с лигнином в растительных тканях при помощи кетальных или полукетальных связей за счет кетонных групп лигнина и гидроксильных групп углеводов.

Т. И. 73243. Пропитка древесины для придания ей устойчивости к щелочи и кислоте. Голдстейн (The impregnation of wood to impart resistance to alkali and acid. Goldstein Irving S.), Forest Prod. J., 1955, 5, № 4, 265—267 (англ.)

Древесину (Д) пропитывают фурфуроловым спиртом (I), содержащим катализатор. При ее нагревании I полимеризуется и превращается в твердую химически устойчивую смолу. Обработанная Д приобретает цвет

от темнокоричневого до черного; ее уд. вес зависит от содержания смолы и может доходить до 1, твердость значительно повышается. При кипячении в 10%-ном р-ре NaOH прочность на сжатие у обычной Д снизилась за 24 часа в 4 раза, у обработанной (содержащей 70% смолы от веса сухой древесины) в 1,1 раза. Обработанная Д имеет также повышенную устойчивость к 0,5—10%-ной HCl (при кипячении) и к дереворазрушающим грибкам.

Л. К. 73244. Состав сосновых живичных скипидаров. Сообщение XIX. О скипидаре *Pinus ponderosa* из Аризоны, Колорадо, Южной Дакоты и Северного Айдахо. Сообщение XX. О скипидаре *Pinus chihuahuana* из Дуранго, *P. apacheca* из Аризоны и *P. monticola* из северного Айдахо. Сообщение XXI. О скипидаре *Pinus quadrifolia* из южной Калифорнии, *P. lumholtzii* из Дуранго, Мексики и *P. caribaea* из Никарагуа. Сообщение XXII. О *Pinus rudis* и *P. hartwegii* из Мексики и *P. insularis* из Филиппин. Сообщение XXIII. О скипидаре трех средиземноморских видов *Pinus pinea* (культивируемой в Калифорнии), *P. halepensis* (из Израйля) и *P. brutia* (с Кипра). Сообщение XXIV. О скипидаре 2-х видов азиатских сосен *Pinus armandi* и *P. bungeana*. Миров, Илов (Composition of gum turpentine of pines. XIX. A report of *Pinus ponderosa* from Arizona, Colorado, South Dakota, and Northern Idaho. XX. A report on *Pinus chihuahuana* from Durango, *P. apacheca* from Arizona, and *P. monticola* from Northern Idaho. XXI. A report on *Pinus quadrifolia* from Southern California, *Pinus lumholtzii* from Durango, Mexico, and *Pinus caribaea* from Nicaragua. XXII. A report on *Pinus rudis* and *P. hartwegii* from Mexico and *P. insularis* from Philippines. XXIII. A report on three Mediterranean species: *Pinus pinea* (cultivated in California), *P. halepensis* (from Israel) and *P. brutia* (from Cyprus). XXIV. A report on two asiatic pines: *Pinus armandi* and *P. bungeana*. Mirov N. T., Ilof P. M., Jr), J. Pharm. Assoc. Scient. Ed., 1954, 43, № 6, 373—378, 378—381; № 12, 738—741, 742—745; 1955, 44, № 3, 186—189; № 7, 424—427 (англ.)

XIX. Скипидар (C) из *P. ponderosa*, произрастающей в Аризоне ( $d_4^{25.5}$  0,8701;  $n_D^{25}$  1,4730;  $[a]_D^{25}$   $+13,7^\circ$ ), содержит (в %) примерно 34 d и dl- $\alpha$ -пинена; 14 l- $\beta$ -пинена; 31 d- $\Delta^3$ -карена; 4l-лимонена (последний не идентифицирован); 4d-лонгифолена и 4—5 не идентифицированных сесквитерпенов. С из *P. ponderosa*, произрастающей в Колорадо ( $d_4^{23}$  0,8648;  $n_D^{25}$  1,4761,  $[a]_D^{24} + 12^\circ$ ), содержит (в %) 2—3 dl- $\alpha$ -пинена; 30 l- $\beta$ -пинена; 47 d- $\Delta^3$ -карена; 2—3 терпинолена; 1 метилхавиколо; 8 d-лонгифолена и ~1 d-кадинена. С из *P. ponderosa*, произрастающей в Южной Дакоте ( $d_4^{23}$  0,8692;  $n_D^{25.5}$  1,4781; 9  $[a]_D^{25} - 2,1^\circ$ ), содержит (в %) 2 dl- $\alpha$ -пинена; 38 l- $\beta$ -пинена, 37 d- $\Delta^3$ -карена; 3 терпинолена; 1—2 метилхавиколо; 13 d-лонгифолена и ~1 неидентифицированных бициклич. сесквитерпенов. С из *P. ponderosa*, произрастающей в Айдахо ( $d_4^{23}$  0,8601;  $n_D^{25}$  1,4763;  $[a]_D^{25} - 2,7^\circ$ ), содержит (в %) 1—2 dl- $\alpha$ -пинена; 12 l- $\beta$ -пинена; 5  $\beta$ -мирцена; 64 d- $\Delta^3$ -карена; 5 l-лимонена; 2 метилхавиколо; 4—5 сесквитерпенов.

XX. С из *P. chihuahuana* ( $d_4^{20}$  0,8646;  $n_D^{24}$  1,4730;  $[a]_D^{25}$   $25,5^\circ$ ) содержит (в %) 50 l- $\alpha$ -пинена; 20  $\beta$ -пинена; 15 l-лимонена и 5 d-лонгифолена. С из *P. apacheca* ( $d_4^{24}$  0,8648;  $n_D^{24}$  1,4695;  $[a]_D^{25} + 42,0^\circ$ ) содержит (в %) 79—80 d и dl- $\alpha$ -пинена; 2 l- $\beta$ -пинена; 2 дипентена; 12 d-лонгифолена и следы твердых компонентов. С из *P. monticola* ( $d_4^{23}$  0,8500;  $n_D^{25}$  1,4687;  $[a]_D^{25} - 28,8^\circ$ ) содержит (в %) 2—3 n-гептана; 32 l- и dl- $\alpha$ -пинена; 45



1-β-пинена; 7 l-лимонена; 2 ундекана; 2 борнилацетата; 4–5 сесквитерпенов, из которых один является моноциклическим, а второй бициклическим; 7% составили кубовый остаток и потери.

XXI. С из *P. quadrifolia* ( $d_4^{25,5}$  0,8629,  $n_D^{25} 1,4742$ ,  $[\alpha]_D^{25} +24,8^\circ$ ) содержит (в %) 62 d, dl-α-пинена; 3,8 оимена, 1,7 неидентифицированной смеси соединений, 16,7 сесквитерпенов и 15 остатка и потерь. С из *P. caribaea* ( $d_4^{25}$  0,8670,  $n_D^{25} 1,4708$ ,  $[\alpha]_D^{25} -20,6^\circ$ ) содержит (в %) 59–60 l- и dl-α-пинена; 10 d-Δ<sup>8</sup>-карена; 5 l-β-феландрена, 13–14 соединений, большая часть которых представляет собой α-лонгифолен и ~11% полимерного остатка и потерь. С из *P. lumholtzii* ( $d_4^{25}$  0,8455,  $n_D^{25} 1,4723$ ,  $[\alpha]_D^{25} -81,3^\circ$ ) содержит (в %) 16 d и dl-α-пинена; 75 l-лимонена, 2–3 метил-хавикол, 1 d-лонгифолена, 2 неидентифицированных сесквитерпенов и 4,8 остатка и потерь. Указаны типы колонок, на которых производились разгонки и режим разгонок.

XXII. С *P. rudis* ( $d_4^{25}$  0,8627,  $n_D^{25} 1,4734$ ,  $[\alpha]_D^{25} -11,1^\circ$ ) содержит (в %) 32 d и dl-α-пинена; 62 l-β-пинена, 1 дипентена и 1 высококипящих компонентов. С *P. hartwegii* ( $d_4^{23}$  0,8480,  $n_D^{23} 1,4705$ ,  $[\alpha]_D^{23} -48,7^\circ$ ) содержит (в %) 28 d и dl-α-пинена, 1 β-мирцена, 5 Δ<sup>8</sup>-карена, 56 l-лимонена, 3 метил-хавикол, 1–2 d-лонгифолена. С *P. insularis* ( $d_4^{20}$  0,8586,  $n_D^{20} 1,4685$ ,  $[\alpha]_D^{20} 31,2^\circ$ ) содержит (в %) 74 d и dl-α-пинена, 3 l-β-пинена 7l-β-феландрена, 5 полимеризованных соединений и 7 сесквитерпенов. Разгонки велись на колонках Тодда высотой 90 см и внутренним диам. 12–25 мм, насадка — стеклянные спирали, флегмовое число 10 : 1.

XXIII. С *P. pinea* содержит (в %) 95 l-лимонена и 4 бициклич. сесквитерпенов, имеющих две двойные связи. С *P. halepensis* ( $d_4^{23}$  0,8581,  $n_D^{23} 1,4663$ ,  $[\alpha]_D^{23} +41,2^\circ$ ) содержит (в %) 87 d и dl-α-пинена; 2 β-мирцена; 4 сесквитерпенов; 7 нелетучего остатка; в том числе потери. С *P. brutia* ( $d_4^{21}$  0,8571,  $n_D^{25} 1,4612$ ,  $[\alpha]_D^{24} -28,7^\circ$ ) содержит (в %) 62 l и dl-α-пинена; 17 l-β-пинена; 13 d-Δ<sup>8</sup>-карена; 2 терпиннолена; 4,6 сесквитерпенов; потери и нелетучий остаток составили 1,4.

XXIV. С *P. armandi* содержит (в %) l и dl-α-пинена; 2 l-камфена, 4 l-β-пинена; 17–18 l-лимонена; 1 n-ундекана, 6,5 l-борнилацетата; 3,5 бициклического сесквитерпена темп. кип. 116–118°/12 мм, 9 бициклического сесквитерпена, относящегося к типу кадалена; 1,5 «альби-каулола»; 4,5 цембрена; 1 дитерпена, дающего аддукт с малениновым ангидридом; нелетучий остаток и потери составили 6. С из *P. bungeana* содержит (в %) 60–63 d и dl-α-пинена, 30–35 l-β-пинена и ~2–3 не идентифицированных высококипящих фракций, состоящих предположительно из сесквитерпенов. Ч. XVIII см. РЖХим, 1956, 925.

Л. К.

73245. Живца сибирского кедра и продукты ее переработки. Пентегов А. П., Пентегов В. А., Тр. по лесн. хоз-ву Зап.-Сиб. фил. АН СССР, Зап.-Сиб. отд. ВНИТОЛЕС, 1955, № 2, 283–289

Кедровая живца — вязкая прозрачная жидкость со слабозеленым оттенком, кристаллизуется при t-ре ниже +10°, сохраняя текучесть; в ней содержится 19–20% скипидара (при закрытых варах 27,1%). Скипидар из живцы кедра содержит (в % в среднем) α-пинена 70, β-пинена 9, Δ<sup>8</sup>-карена 11, моноциклич. терпенов 5, терпеновых спиртов 1,8, сесквитерпенов — 1,5. Скипидар находит применение в камфорной пром-ти. Из живцы сибирского кедра выделены две смоляные к-ты: кристаллич. (~23%) с t-рой пл. 160–162° и некристаллич. 43% от веса живцы с t-рой пл. 60–62°. Канифоль из живцы кедра получается светлая — марки «www» и

имеет t. размягчения 50–55°, кислотное число 160–161°, число омыления 168°, иодное число 193,  $[\alpha]_D +9,3$ ,  $n_D^{20} 1,5371$ . Из кедровой живцы помимо скипидара и канифоли можно получить трех видов бальзам для микротехники и иммерсионное масло для микроскопии Кедровый бальзам по своим свойствам равноценен пихтовому и канадскому бальзаму. По морозостойкости он лучше канадского бальзама.

Л. М.

73246. Гемиллюлозы древесины сосны (*Pinus pinaster* Soland): разделение уроновых и альдобуриновых кислот, получаемых гидролизом гемиллюлоз. Руде, Эберхард (The hemicelluloses of sea pine wood (*Pinus pinaster* Soland). Separation of uronic and aldaburonic acids obtained from these hemicelluloses through hydrolysis. Roudier A., Eberhard L.), Tappi, 1955, 38, № 9, A-156–A-158 (англ.)

Для выяснения структуры гемиллюлозы *P. pinaster* Soland 500 г древесных опилок, проэкстрагированных спиртобензольной смесью, подвергли кипячению с обратным холодильником в течение 15 час. с 6000 мл 0,5 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; жидкость, нейтрализованную BaCO<sub>3</sub> и профильтрованную, упаривали в вакууме до 500 мл и осаждали Ba-соли 5000 мл спирта, центрифугировали, растворяли в воде и пересаживали спиртом до удаления нейтр. сахаров. Две описанные обработки дают 14,5 г Ba-солей. Для получения свободных к-т 5 г Ba-солей растворяли в воде и обрабатывали избытком ионообменной смолы [амберлит IR-100(H)]. Р-р к-т сгущали в вакууме и адсорбировали 6-ю с тщательно измельченной и высушенной смолы амберлит IR4B(OH); влажную смесь помещали в верхнюю часть колонки (высотой 200 мм, диам. 45 мм) с амберлит IR4B(HCOOH-), предварительно измельченной и просянной под водой. Хроматограмму проявляли 0,1 н. HCOOH. Последующее разделение производили отбором проб и анализом при помощи хроматографии на бумаге. Фракции, содержащие одинаковые продукты, объединяли и концентрировали в вакууме при возможно низкой t-ре, а содержащие разные в-ва вновь хроматографировали на той же бумаге с применением р-рителя: этилацетат, CH<sub>3</sub>COOH, HCOOH и вода в отношении 9 : 1, 5 : 0, 5 : 2 (объемные). С помощью кислого фталата анилина получены различные окраски компонент на бумаге. Результаты хроматографии, исследования указывают на сложную природу гемиллюлозы *P. pinaster* Soland, молекулы которых содержат остатки глюкуроновой к-ты (I) и монометил-I, соединенные различно с остатками кислот, а также остатки I, соединенные с галактозой и остатки других уроновых к-т, соединенных с рамнозой. Найден ряд неизвестных продуктов, которые могут быть лактонами или другими продуктами дегидратации. Характерно отсутствие остатков маннозы в полученных альдобуриновых к-тах. Известно, что значительное кол-во остатков маннозы находится в целлюлозе древесины мягких пород.

Ю. В.

73247. К вопросу об окислительном разрушении сахаров. Малков А. М., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 1, 4–6

В присутствии 60–180 мг% железа в виде закисной сернокислой соли значительно ускоряется процесс окислительного разрушения сахаров. Окислительный распад сахара усиливается в щел. и ослабевает в кислой среде. Фосфаты при соответствующих условиях тормозят окислительный процесс, причем предохраняющее действие фосфатов проявляется сильнее при окислительном разрушении пентоз, чем при разрушении гексоз. Торможение окислительного превращения сахаров происходит лучше в момент добавления фосфата. Зависимости установлены на чистых р-рах глюкозы и сахарозы и подтвердились при гидролизе древесных опилок при высоких t-рах в присутствии солей железа и фосфатов.

М. И.

**73248. Предохранение строительной древесины. Ч. I. Консервирование лесоматериалов для жилищного строительства. Ч. II. Консервирование в общественных зданиях. Ч. III. Консервирование в зданиях специального назначения. Невард** (Wood preservation for the architect — I. Timber preservation in housing. II. Preservation in public buildings. III. Preservation in special buildings. Nevard E. H.), Timber Technol., 1955, 63, № 2196, 523—525; № 2197, 573—575; № 2198, 631—633 (англ.)

Деревянные стройматериалы, идущие на изготовление полов, а также оконных и дверных рам, рекомендуется защищать от грибов и насекомых пропиткой консервирующими в-вами под давлением. (Для районов с теплым и влажным климатом желательно консервировать всю идущую на постройку древесину.) В общественных зданиях древесину полов и внутренней отделки наряду с пропиткой, предохраняющей от гнили и насекомых, обрабатывают антипиренами. Консервирование строительной древесины необходимо также и при реставрационных работах в зданиях, представляющих историч. ценность. В особо агрессивных условиях (высокая т-ра и влажность, действие кислотных или щел. паров), имеющих место на предприятиях красильной, кожевенной и пищевой пром-сти, наиболее стойкой является древесина, пропитанная с попеременным применением давления и вакуума с последующим нанесением слоя защитного покрытия. Должна быть полностью пропитана вся заболонь и частично — ядровая древесина.

**73249. Химия гемицеллюлозы. Адамс** (Hemicellulose chemistry. Adams G. A.), Chem. in Canada, 1956, 8, № 2, 54 (англ.)

**73250. Использование лиственной древесины в американской целлюлозной промышленности. Крафт** (Die Verwendung von Laubholz in der amerikanischen Zellstoffindustrie. Kraft Ferdinand), Das Papier, 1955, 9, № 21-22, 511—518 (нем.)

Американская целлюлозная пром-сть покрывает потребность в древесине на 16% лиственными породами (ЛП). Используют три группы ЛП: 1) легкую — осину, тополь, 2) тяжелую — березу, бук, клен и ясень и 3) реже окрашенную тяжелую древесину — орех и дуб. Окорка производится ножевыми окорочными станками и химически. ЛД применяется для произ-ва древесной массы, натронной, сульфитной, сульфатной целлюлозы (Ц) и полуцеллюлозы (ПЦ). При применении для газетной бумаги (Б) древесной массы из тополя увеличивают в массе содержание Ц и снижают скорость машины на 30%. Отбеливается она в одну ступень гипохлоритом или перекисью водорода; пригодна для выработки туалетных и печатных Б, так как обладает хорошей впитывающей способностью и мягкостью. Натронная Ц из ЛП применяется как добавка к Б, требующим мягкости, непрозрачности и сомкнутости листа. По сульфитному методу перерабатывается около 18% от всей ЛД. Березовая сульфитная и сульфатная Ц близка по своей прочности к еловой. Возможна совместная варка и отбелка ЛП и хвойных листьев. Отбелка этих Ц производится в 4—5 ступеней. ПЦ получается комбинированной хим. и механич. обработкой древесины. Выход небеленой ПЦ 80—90%, а беленой ниже. 26% всей лиственной древесины перерабатывается на ПЦ. Наиболее важным видом ПЦ является моносulfитная. Варка производится в течение 12 мин., при 180° непрерывным способом в установке, состоящей из ряда труб со шнеками для передвижения массы. Разгрузка — непрерывная в приемный чан. Далее следует разлом на рафинерах и промывка на вакуум-фильтрах, расположенных по принципу противотока, либо на винтовых прессах. Выход 80%. Применяется для произ-ва гофрированного картона. Варку производят также и периодически с использованием вертикальных котлов или вращающихся шаровых. Отбелка

моносulfитной ПЦ производится в три ступени: хлорирование, щел. обработка и гипохлоритная отбелка. Выход беленой Ц 55—60% при расходе хлора 15% и щелочи 5%, белизна 87%. Беленая моносulfитная ПЦ дает прочную Б.

**73251. Целлюлоза из лиственной древесины для получения искусственного волокна. Сингх** (Hardwoods for rayon grade pulps. Singh Man Mohan), Indian Pulp and Paper, 1955, 10, № 1, 71—74 (англ.)

Древесина лиственных пород по сравнению с хвойной содержит больше холоцеллюлоз и пентозанов, меньше — лигнина, хуже растворяется в органич. р-рителях, более коротковолокнистая. Целлюлоза из лиственной древесины, предназначенная для произ-ва искусств. волокон, должна отличаться однородностью, высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы, не содержать лигнина и значительного кол-ва гемицеллюлоз. Отмечены особенности обработки лиственной древесины (щел. варка, предварительный гидролиз, делигнификация, отбелка, хлорирование и т. д.) для обеспечения нужного качества целлюлозы.

**73252. Прикладные исследования в индийской бумажной промышленности. Бхат** (Applied research in Indian paper industry. Bhat R. V.), Indian Pulp and Paper, 1955, 10, № 1, 33—38 (англ.)

В целях расширения бумажного произ-ва и удешевления бумаги бумажным отделением Лесного исследовательского ин-та в Дехра Дэн проведены исследования: в области отыскания новых сырьевых источников для произ-ва бумаги; в области произ-ва высокосортных целлюлоз; по разработке новых процессов произ-ва массы для бумаги и применения к индийскому сырью новых процессов, разработанных за границей.

**73253. Возможность получения дополнительного количества SO<sub>2</sub> для увеличения крепости варочной кислоты и увеличения содержания свободного SO<sub>2</sub> в башенной кислоте с помощью существующих установок на целлюлозных заводах. II. Гаврилеску** (Posibilități de obținere a cantităților suplimentare de SO<sub>2</sub> pentru ridicarea concentrației soluției bisulfite de fierbere și de mărire a conținutului de SO<sub>2</sub> liber în soluția acidă de turn, cu ajutorul instalațiilor existente în fabricile de celuloză (II). Gavrilăscu G. H.), Ind. lemn., celul. și hîrt., 1955, № 4, 145—153 (рум.; рез. русс.)

Рассмотрены факторы (т-ра, конц-ия SO<sub>2</sub>), определяющие возможность получения башенной к-ты с увеличенным содержанием свободной SO<sub>2</sub>, и способы их изменения. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 17734.

**73254. Варка и отбелка крафтцеллюлозы из древесины южных твердых пород. Мак-Лорин, Пекем** (Kraft pulping and bleaching of some southern hardwoods. MacLaurin D. J., Peckham J. R.), Tappi, 1955, 38, № 5, 283—288 (англ.)

Исследованы условия варки и отбелки целлюлозы из древесины *Quercus stellata*, *Q. alba*, *Q. marilandica*, *Q. nigra*; *Q. falcata*, *Liquidambar styraciflua*, *Nyssa sylvatica*, *Magnolia virginiana*, *Acer rubrum* и др. Приведены характеристики полученных целлюлоз.

**73255. Использование сучков и отходов сортирования в беленой крафтцеллюлозе. Уайли, Филипп, Генри** (The utilization of knots and screening rejects in bleached kraft pulp. Wiley A. L., Phillips N. R., Henry E. A., Jr.), Tappi, 1955, 38, № 10, 600—601 (англ.)

Разработан и налажен производственный процесс с использованием отходов сортирования (сучков и грубой массы). Сучки от сучкователя (перед промывкой) направляются для дефибрирования в мельницу Hammèr, после которой перекачиваются обратно в сучку, с последующим прохождением массы по обычному процессу. При производительности 300 т целлюлозы (Ц) через эту систему пропускается ~1,5—4 т. Масса, отделявшаяся

на плоских сортировках, последовательно проходит другую регенерационную систему, состоящую из сборного бака, рафинера системы Sprout Waldron'a, двухступенчатой гидроциклонной установки Bauer'a и плоских сортировок. Полученная масса добавляется в общий поток Ц перед сгустителями. Через эту систему пропускается 3—7 т при производительности 300 т. Установлено, что сучки и грубая масса, прошедшие такую обработку, не ухудшают качества Ц и не увеличивают расхода хим. реагентов на ее отбелку.

**М. Б. 73256. Береза в качестве сырья для получения целлюлозы. IX. Сравнение белимости березовой и еловой сульфитной целлюлозы. Енсен, Викстрём (Björk som råmaterial för massafärmställning. IX. Jämförelse av björk och gransulfitmässors blekbarhet. Jensen Waldemar, Wikström Kai), Papperi ja puu, 1955, 37, № 9, 451—453 (швед.; рез. англ.)**

Березовая и еловая целлюлоза были получены по сульфитному способу (числа РОЭ, соответственно, 1,8—6,8 и 1,7—6,7). При отбелке их до одинаковой степени белизны по способу, предложенному Густавсоном (Gustafsson G. R., Papper och Trä, 1950, B32, 223), установлено, что: березовая целлюлоза требует немного меньше хлора, но несколько больше щелочи, чем еловая. Вязкость березовой белимой целлюлозы значительно выше, чем еловой. Ч. VIII см. РЖХим, 1956, 48941.

**М. Н. 73257. Многоступенчатая отбелка крафтцеллюлозы. Симор (Multi-stage bleaching of kraft pulp. Seymour George), South. Pulp and paper manufacturer, 1955, 18, № 4, 82, 84; Paper Ind., 1955, 36, № 10, 1001, 1031 (англ.)**

На 3-дах Brunswick Pulp and Paper Co. отбелка сосновой целлюлозы производится в 5 ступеней до белизны 88—90 с применением только  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaClO}$ . При этом потеря крепости целлюлозы не превышает 10% от исходной. Белизна, вследствие «реверсии», может ухудшиться до 84. Во избежание этого необходимо, чтобы при окончании гипохлоритной отбелки в р-ре оставался активный хлор. Если концентрация его падает ниже 0,2% от веса сухой массы, рН падает до 7, и наблюдаются дополнительные потери крепости волокна. Поэтому рН в гипохлоритной ванне должен поддерживаться ~9. Так как процесс отбелки непрерывный, то скорость ее контролируется не временем, а т-рой. В процессе отбелки постоянно определяются жесткость ( $\text{KMnO}_4$  — число) и содержание остаточного хлора; рН — при окончании гипохлоритной отбелки; белизну — после 2-й, 3-й и 5-й ступеней отбелки. Каждые 4 часа определяют вязкость р-ров в куприэтилендиаминах, для всех стадий процесса.

**Е. К. 73258. Морфологическое строение целлюлозных клеток. Стерн, Стаут (Morphological relations in cellulose fibre cells. Stern F., Stout H. P.), J. Text. Inst., 1954, 45, № 12, T1896—T1911 (англ.)**

**73259. Изменение степени полимеризации хлопковой целлюлозы при нагревании в водно-щелочной среде. Архипов М. И., Румянцев Н. Ф., Тюняев Б. В., Снегирева А. К., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 5, 154—158**

Степень полимеризации (СП) хлопковой целлюлозы в р-ре резко снижается при нагревании. Снижение СП тем больше, чем выше т-ра р-ра. При нагревании обезжиренной хлопковой целлюлозы в запаянных ампулах в присутствии воздуха как в р-ре  $\text{NaOH}$ , так и в дистилл. воде СП целлюлозы снижается одинаково. Влияние увеличения концентрации  $\text{NaOH}$  на понижение СП невелико по сравнению с влиянием повышения т-ры. Повышением т-ры варочной жидкости можно практически пользоваться для снижения СП целлюлозы.

**А. Х. 73260. Растворение целлюлозы в растворе куприэтилендиамингидрата. Андерссон, Самюэльсон**

(Dissolution of cellulose in cupriethylenediamine solution. Andersson Roland H., Samuelson Olof), Svensk papperstidn., 1954, 57, № 13, 459—464 (англ.; рез. нем., швед.)

Исследована растворимость различных видов целлюлозы (I) (сульфитной, хлопкового пуха, штапельного волокна, предварительно прокипяченного с р-ром соды и промытого обработанной при нагревании щелочью гидроцеллюлозы и мерсеризованных проб) в р-рах куприэтилендиамина различных концентраций. Содержание Си в нерастворенном остатке определялось по разности содержания Си в р-ре до и после растворения I. Растворение древесных I происходит легче, чем хлопкового пуха. Растворимость мерсеризованных проб снижается, что объясняется ярко выраженным гетерог. характером р-ции, обусловленным повышением реакционной способности I после мерсеризации.

**Ю. В. 73261. Поглощение влаги производными целлюлозы. Валентайн (Moisture regain and accessibility of cellulose derivatives. Valentine L.), Text. Res. J., 1954, 24, № 7, 670—672 (англ.)**

Основываясь на предположении, что поглощение влаги полимером характеризует его доступность (содержание аморфной фракции) и соответственно содержание кристаллич. фракции, а также используя найденную ранее (РЖХим, 1956, 30888) прямолинейную зависимость между кол-вом поглощенной влаги и степенью замещения производного целлюлозы, исследована триметилцеллюлоза (I) и триацетилцеллюлоза (II). Доступность кристаллич. I составляет 0,41, а доступность II 0,89. Обработка II в течение 6 час. в вакууме при 219° привела к уменьшению доступности до 0,64. В процессе получения ацетатного волокна доступность II уменьшается до 0,78. Поглощение влаги при 65% относительной влажности для I равно 0,53 моля  $\text{H}_2\text{O}$  на элементарное звено полимера, для II соответственно — 0,75, а для целлюлозы — 1,53. Принимая, что сорбция влаги связана только с наличием полярных групп, можно оценить относительную гигроскопичность функциональных групп: кол-во  $\text{H}_2\text{O}$ , связываемое группой —  $\text{OCH}_3$ , составляет  $\frac{1}{3}$ , а группой —  $\text{OCOCH}_3$  соответственно  $\frac{1}{2}$  от кол-ва  $\text{H}_2\text{O}$ , связываемого гидроксильной группой.

**А. Я. 73262. Фракционное растворение азотокислых эфиров полисахаридов в природном волокне. Дюманн, Гирц, Ронби (Fractional dissolution of nitrated carbohydrates in native fibers. Dymling Elisabeth, Giertz Hans Wilhelm, Rånby Bengt G.), Svensk papperstidn., 1955, 58, № 1, 10—15 (англ.; рез. швед., нем.)**

Исследована возможность отделения полисахаридов (гемицеллюлозы) древесины от целлюлозы в препарате холоцеллюлозы путем фракционного их растворения. Для этого волокна целлюлозы (выделенные из древесины методом сульфитной и сульфатной варки, а также из рами и из соломы) подвергались нитрованию смесью  $\text{HNO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5 = 48 : 50 : 2$ . Высушенные над  $\text{P}_2\text{O}_5$  образцы азотокислых эфиров (по 0,25 г) обрабатывались при встряхивании в течение ночи 50 мл смеси этилацетата и этилового спирта, содержащей от 0 до 55 об. % этилацетата. После обработки смесью растворителей, содержащей 35% этилацетата, перешедшая в р-р фракция (1-я) и остаток (2-я фракция) были денитрованы, гидролизованы до моносахаридов и исследованы при помощи хроматографии на бумаге. Фракция 1-я всех исследованных препаратов целлюлоз содержит глюкозу, маннозу и ксилозу, в сульфатной целлюлозе имеются также следы арабинозы. Фракция 2-я в сульфитной целлюлозе и рами состоит на 99—100% из глюкозы, в сульфатных целлюлозах кроме глюкозы найдено 6—8% ксилозы и следы маннозы, а в соломенной целлюлозе 72% глюкозы, 28% ксилозы и не найдено маннана. Фракция 2-я для сульфитных целлюлоз составляет до 42% от веса





сорта целлюлозы и увеличивается со временем размола; уд. эффективный объем быстро увеличивается в первых стадиях размола и затем останавливается на постоянном уровне; зависимость между увеличением уд. поверхности и характеристикой прочности листа бумаги отсутствует; показатель жирности размола ( $^{\circ}\text{Ш} - \text{Р}$  или  $\text{Greene's Tester}$ ) представляет эмпирич. меру идеальной поверхности; между эффективным уд. объемом и развитием свойств прочности за счет размола имеется интересное соотношение; тесная связь наблюдается особенно ярко в первых стадиях размола. Опыты определения способности бумажной массы обезжириваться на сетке выполнены на аппаратуре Иварссона и Иоханссона и с массой разных композиций и разных размолот. Полных обобщений на основании исследований не сделано. Констатировано успешное применение аппаратуры Иварссона и Иоханссона в такого рода исследованиях.

**73270. Изучение прочности бумаги во влажном состоянии. IX. Исследование влияния окисления  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$  на механизм развития прочности во влажном состоянии у бумаг, подвергнутых тепловой обработке. 1. X. Исследование влияния окисления  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$  на механизм улучшения прочности бумаги во влажном состоянии, подвергнутой тепловой обработке. 2. Йоcино. XI. Действие кислоты и соли на улучшение прочности бумаги во влажном состоянии при тепловой обработке. Йоcино, Сэнда, Сумикава (濕潤強度紙に関する研究. 第9報  $\text{H}_2\text{O}_2$  及び  $\text{NO}_2$  酸化に依る加熱処理紙の濕潤強度増加機構の検討. I. 第10報.  $\text{H}_2\text{O}_2$  及び  $\text{NO}_2$  酸化に依る加熱処理紙濕潤強度増加機構の検討. II. 吉野勇. 第11報. 紙の加熱處理に關する酸及び鹽類の效果について. 吉野勇, 仙田正三, 隅川吉章), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайи, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1953, 10, № 1, 8—14; 1954, 10, № 3, 97—101; № 6, 249—251, 1—II (япон.; рез. англ.)**

**IX.** Влияние окисления воздухом на прочность бумаг (Б) во влажном состоянии при тепловой обработке незначительно. Поведение Б, обработанных  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{NO}_2$ , различно при тепловой обработке как в отношении прочности во влажном состоянии, так и в отношении других свойств. Увеличение прочности во влажном состоянии у Б, обработанных  $\text{H}_2\text{O}_2$ , объяснено образованием карбонильных групп; у Б, обработанных  $\text{NO}_2$ , действуют и другие факторы. Образование водородных связей между ОН-группами молекулы целлюлозы, как первоначально предполагалось, увеличивает прочность Б при тепловой обработке.

**X.** При исследовании влияния  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$  на прочность Б во влажном состоянии установлено, что снижение содержания лигнина в исходной Б увеличивает влагонепрочность Б, подвергнутой тепловой обработке. Обработка  $\text{NO}_2$  вызывает набухание бумажного волокна и образование водородных связей между гидроксильными группами молекул целлюлозы. Влагонепрочность такой Б при последующей тепловой обработке увеличивается. Образование карбоксильных групп увеличивает этот эффект. Гидроксильная группа в положении б элементарного звена целлюлозы при тепловой обработке Б, а группы ОН и  $\text{COOH}$  в том же самом положении в Б, обработанной  $\text{NO}_2$ , обеспечивают увеличение влагонепрочности. Группы ОН в положении 2,3 в целлюлозных молекулах той же Б менее реакционноспособны.

**XI.** При обработке Б разб. водн. р-рами к-ты или солей перед тепловой обработкой, заметно ускоряется нарастание прочности Б во влажном состоянии. Такое действие к-ты не связано с анионом, а обуславливается конц-ией  $\text{H}^+$ , причем зависимость прямо пропорциональная. Наиболее значительно действие р-ров солей поливалентных металлов и оно возрастает в соответствии с положением катионов в лиотропном ряду. Такое же

действие р-ров к-т или солей наблюдается у Б, обработанных меламинами. Обработка Б р-рами к-т и солей ускоряет процесс увеличения прочности Б во влажном состоянии при последующей тепловой обработке, за счет положительного действия  $\text{H}^+$ , изолированных из к-т или повторно выделенных из солей. В этих условиях, по-видимому, каталитически ускоряется образование водородных связей между цепями целлюлозных молекул. VIII см. РЖХим, 1956, 24085. М. Б.

**73271. Новые химические вспомогательные реагенты, применяемые при производстве бумаги. Паленик, Винчакевич (Nowe chemiczne środki pomocnicze w przemyśle papierzystym, Palenik Karol, Winczakiewicz A.), Przegl. papiern., 1953, 9, № 1, 12—18 (польск.)**

Приведены в-ва, применяемые для предотвращения пены, в качестве смачивателей, для повышения прочности бумаг во влажном состоянии, для придания бумаге огнестойкости и повышения белизны. В последнем случае используют синие и фиолетовые красители, а также роданин и цианантрол. Для этой же цели применяют лейкофоры, напр.: «Бланкофор Б», «Бланкофор Р», «Бланкофор WT». В упаковочную бумагу для предохранения металлич. товаров от коррозии вводят азотистокислый дициклогексилмин, 2-нитротриофен, 3-нитротриофен и 2,5-динитротриофен.

**73272. Регулирование качественных показателей бумаги при выработке на бумагоделательной машине. Иванов С. Н., Бум. пром-сть, 1956, № 4, 10—13**

Описано влияние процесса отлива, прессования, сушки и машинной отделки бумаги (Б) при выработке ее на бумагоделательной машине на основные качества. Показатели Б: вес  $1 \text{ м}^2$  и толщину, просвет, влажность, гладкость и лоск, механич. прочность, растяжимость, деформацию, впитывающую способность и некоторые другие; указаны способы регулирования их в процессе выработки. Качество проклейки Б достигается соблюдением правильного режима работы машины. Приведены данные изменения свойств тетрадной, кабельной и изоляционно-намоточной бумаги в разных частях машины.

**73273. Координирующая роль квасцов при проклейке бумаги. Кобб, Лоу (The coordinate role of alum in the sizing of paper, Cobb R. M., Karapetoff, Lowe Donald V.), Tappi, 1955, 38, № 2, 49—65 (англ.)**

Исследованы минимально-необходимая толщина пленки канифоляного клея, оптим. условия для высаживания канифоляного клея и координирующая роль квасцов при проклейке бумаг (Б), путем осаждения канифоляного клея на волокно различными солями алюминия. Наличие в проклеиваемой среде анионов с высоким координационным сродством в отношении алюминия (ионы лимонной, шавелевой к-ты) обуславливает плохую проклейку Б, так как они дают с алюминием прочные, комплексные соединения и не замещаются целлюлозой или канифольным клеем. Анионы солей, характеризующиеся более низким числом координации (азотная, соляная и серная к-ты), несколько снижают кол-во канифоляного клея, высаживаемого ионами алюминия на волокна. Карбонаты, при высокой их конц-ии, также отрицательно сказываются на проклейке Б. Улучшение проклейки и увеличение угла смачивания Б обеспечивается при определенной конц-ии квасцов в массе, при формовании Б ( $0,015-0,02\% \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) и рН 4,3—4,5. Отмечается улучшение проклейки при использовании клея, приготовленного из модифицированной канифоли. Хорошая проклеиваемость многих целлюлоз объясняется достаточным кол-вом групп ОН и отсутствием в целлюлозе органич. анионов с высоким числом координации. Затруднения с проклейкой, наблюдаемые при теплой погоде, могут происходить в результате образования слизи. Проклейка массы при концентрации

более низкой, чем концентрация при размоле, обеспечивает лучшее качество проклейки Б.

**73274. Об образовании «пузырей» на бумагах.** Брехт, Мюллер, Вейс (Über das «Blasigwerden» von Papieren. Brecht Walter, Müller Friedrich, Weiss Herman), Das Papier, 1955, 9, № 7/8, 113—142 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучено влияние неравномерности распределения влаги и твердого в-ва (волокна, наполнитель) в бумажном полотне и неравномерности теплопередачи, помола, наполнителей, т-ры сушки, натяжения сушильных суконов, пересушка и недосушка бумаги на склонность образовывать «пузыри» (местные выпуклости и впадины в различных местах полотна бумаги).

Отмечено увеличение пузырей при снижении веса 1 м<sup>2</sup> бумаги и повышении т-ры сушильных цилиндров. Хорошее натяжение сушильных суконов и отсутствие пересушки бумаги снижают их образование. Полученные результаты подтвердили правильность теории Смита относительно причин появления пузырей.

**73275. Печатные свойства бумаг и взаимодействие с типографской краской.** Херши (Paper — as concerns printability and ink. Hershey P. H.), Tappi, 1955, 38, № 6, 135A — 138A (англ.)

Изложены результаты оценки печатных свойств различных бумаг, с учетом свойств применяемой типографской краски на основе практич. данных.

**73276. Волокно для строительных плит и проблемы его применения.** Рейхман (Structural fiber — a pulp with its own problems. Reichman E. J.), Tappi, 1955, 38, № 7, A119—A122 (англ.)

Различают такие виды продукции как жесткие, полужесткие плиты и изоляционные, в зависимости от объема веса продукта. Для их произ-ва применяют волокнистую суспензию в воде, такую же как и в бумажном произ-ве. Для контроля производственных процессов при изготовлении строительных плит применяют методы и приборы, заимствованные из области бумажного произ-ва, дающие, однако, не всегда удовлетворительные результаты. К таким приборам, напр., относится аппарат Шоппер-Риглера и Канадский стандартный. Для испытания скорости обезвоживания волокнистой массы недавно был создан аппарат SFMC. Сравнительные испытания нового аппарата и Канадского стандартного прибора показали большую чувствительность нового прибора, особенно в области низкой степени помола массы.

**73277. Определение потерь волокна при помощи аппарата Гаврилова.** Чобанц, Бергер (Construirea unui aparat tip Gavriloa și rezultatele obținute cu acesta la determinarea pierderilor de fibre. Ciobanu E., Berger T.), Ind. lemn., celul. și hârt., 1955, 4, № 7, 270—277 (рум.; рез. русс.)

Приведены результаты опытов по определению содержания волокна в сточных водах двух э-дов по произ-ву газетной бумаги. Описана конструкция аппарата Гаврилова.

**73278. Чувствительный прибор для кондуктометрического анализа.** Каганский М. Г., Земсков П. М. (Ein empfindlicher Apparat für konduktometrische Analysen. Kaganiski M. G., Semskov P. M.), Zellstoff und Papier, 1956, 5, № 5, 111—112 (нем.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 22623.

**73279 П. Очистка смоляных кислот** (Purification of tar acids.) [Pittsburgh Consolidation Coal Co.] Австрал. пат. 161603, 17.03.55

Низшие алифатич. карбоновые к-ты (I) отделяют от высококипящих смоляных к-т (II) пропусканием р-ра, содержащего I и II, через гранулированный анионит в те-

чение времени, достаточного для полного его насыщения к-тами, но не больше чем необходимо для насыщения I. Вытекающий р-р содержит II и не содержит I.

Поглощающая способность анионита зависит от содержания в нем сильно основных групп; когда анионит теряет способность абсорбировать I, его регенерируют.

**73280 П. Предохранители древесины.** Хагер (Wood preservatives. Hager Brog O.) [Bolidens Gruvaktiebolag] Канад. пат. 510908, 15.03.55

Состав для предохранения древесины содержит соединение As [мышьяковая к-та или арсенаты щел. металлов (ЩМ)], фтористое соединение (фтористоводородная к-та или фториды ЩМ), соединения Cr (хромовая к-та, хромат или бихромат ЩМ), по крайней мере одну водорастворимую соль Ca, Mg, Zn или Al. Отношение  $Al_2O_3/F$  должно быть 1—20/1, а  $Al_2O_3/Cr$  2—5/1. Труднорастворимые арсенаты и труднорастворимые фториды образуются на древесине в момент обработки. Пример (в ч.):  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  6—15,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  0—25,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  0—25,  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  0—20,  $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  5—20, NaF 1—10,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  5—30.

**73281 П. Получение целлюлозы** (Cellulose pulp) [Pulp and paper research institute of Canada]. Австр. пат. 161643, 17.03.55

Растительный волокнистый материал предварительно измельчают и подвергают пропариванию в автоклаве под давлением для удаления воздуха из капилляров волокон. По достижении давления выше атмосферного введение пара в автоклав прекращается и смесь воздуха и пара быстро выводится из него до тех пор, пока давление не достигнет величины атмосферного или половины того давления, при котором было прекращено введение пара. После такой обработки растительный материал погружается в варочный щелок, при этом во время наполнения автоклава щелоком из него непрерывно удаляется воздух.

**73282 П. Способ и аппаратура для улавливания волокон, наполнителей и т. п. из отработанной воды бумажных, картонных, древесномассных и целлюлозных предприятий.** Штёвер (Verfahren und Vorrichtung zur Rückgewinnung von Fasern, Füllstoffen usw. aus Abwässern, vorzugsweise der Papier-, Pappen-, Holzstoff- und Zellstoffindustrie. Stoeuer Max). Пат. ФРГ 921552, 20.12.54 [Das Papier, 1955, 9, № 7/8, 40 (нем.)]

Твердые в-ва из отработанной воды отделяют центрифугированием, причем их осаждение осуществляют под давл. выше атмосферного до места отвода осветленной воды из загрузочного барабана центрифуги. Для этой цели используют регулируемое сопротивление. Стенка загрузочного барабана имеет форму 2 конусов, соединенных основаниями. Во внутренней части барабана устанавливают осевую передвижную воронку. Выходное отверстие для осажденных твердых в-в снабжено регулируемой во время работы запорной задвижкой и расположено глубже отверстия для отвода осветленной воды.

**73283 П. Непроклеенная бумага.** Юндт (Absorbent paper. Yundt Albert P.) [Camp Manufacturing Co., Inc.] Пат. США 2706155, 12.04.55

Мягкая абсорбирующая бумага, пригодная в качестве полотенец и салфеток и подобных им вещей, состоит из смеси дубовой небеленой крафт-целлюлозы (25—70% от общего кол-ва массы) с перманганатным числом, приблизительно от 6 до 14 и небеленой крафт-целлюлозы, полученной из хвойной древесины с перманганатным числом, приблизительно от 14 до 30; дубовая целлюлоза по существу не рафинируется, длиноволокнистая хвойная целлюлоза тщательно рафинируется.



73284 П. Панели из древесного волокна (Wood fibre panels) [Carpiana per L'Industria Della Lignocellulosa]. Австрал. пат. 162850, 2.06.55

При произ-ве панелей для строительных и декоративных целей из древесного волокна с отполированной поверхностью измельченный древесный материал кипятят с водой для удаления дубильных в-в; подвергают горячей обработке в ванне, содержащей р-р  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для нейтрализации органич. к-т, выделяющихся во время кипячения, и обрабатывают  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  для удаления части лигнина, содержащегося в материале. Обработанную таким образом древесину измельчают в дезинтеграторе; полученная водн. суспензия волокон поступает на пресс с фильтрующим дном, с помощью которого получают влажные панели. Готовые для применения панели с глянцевитой поверхностью получают при дальнейшем горячем прессовании мокрых панелей в многоплитных прессах.

Т. И.

См. также: Состав древесины 71788; 21180Бх. Анализ оксигеллоуз 72057. Гидролиз ксилана 71195. Техника безопасности 73908, 73916, 73944

## ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

73285. Исследование структуры полиамидных волокон. Швертассек (Experimentalstudien zur Strukturklärung von Polyamidfasern. Schwertassek Karl), Textil, 1954, 10, № 1, 5—11 (чеш.); Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, 6, № 2, 45—53 (нем.; рез. русс., англ.)

Пользуясь ранее описанным методом, автор исследовал под микроскопом изменение верхнего ориентационного слоя полиамидного волокна в процессе его плавления при 209—221°. Для разных волокон наблюдается сдвиг волокна при разных, точно определенных т-рах. Поверхностный слой отделяется от основной массы, волокно сильно усаживается, отдельные волокна внезапно и с большой скоростью скручиваются. Постепенное плавление отдельных слоев полиамидных волокон объясняется смешанной «частично-кристаллической» структурой этих волокон. Поверхностный ориентационный слой имеет более высокую т-ру плавления, чем основная масса волокна. При размалывании или сильном сжатии полиамидных волокон поверхностный слой повреждается и значительно (на 10—12%) увеличивается адсорбция мода полиамидным волокном. См. также РЖХим, 1956, 63434.

А. П. 73286. Изменение структуры гидратцеллюлозных волокон при обработке растворами щелочи. Юруги (人造纖維のアルカリ処理による内部構造の變化. 萬木正), 纖維學會誌, Сэнти гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1956, 12, № 2, 96—99 (япон.; рез. англ.)

Образцы двух волокон: обычного вискозного волокна (тип S) с неравномерным строением по сечению и специально изготовленного вискозного волокна (типа X) с равномерной структурой по сечению, подвергались действию р-ров щелочей различной конц-ии с целью определения кристалличности. Степень кристалличности обоих волокон повышается после набухания в щелочи и последующей промывки, но увеличение степени кристалличности волокна типа S значительно больше, чем волокна типа X. Одновременно исчезла ориентационная рубашка, и кривая распределения степени кристалличности по сечению волокна S приблизилась к кривой для волокна X.

А. П.

73287. О способах экспертизы для лионских шелков. Пент (De nos méthodes d'expertise en matière de

soierie lyonnaise. Pinte Ch. J.), Bull. Inst. text. France, 1954, № 45, 7—30 (франц.)

Обзор методов установления причин дефектов на тканях из вискозного шелка — продольной и поперечной полосатости. Отмечены 3 основных метода: 1) физ.-мех. испытания — получение кривых нагрузка-удлинение; 2) физ.-хим. испытания — определение анизотропии набухания, дающее представление о микроструктуре волокна; 3) хим. испытания — определение окислительной и гидролитич. деструкции.

С. С.

73288. Критическое рассмотрение четырех способов определения вискозного штапеля в смесях с хлопком. Кювелье, Кай, Обри (Etude critique de quatre méthodes de dosage de la fibrane viscosе dans les mélanges coton-fibrane. Cuvelier G., Caille A., Aubry M.), Bull. Inst. text. France, 1954, № 45, 65—74 (франц.)

Рассмотрены способы определения штапеля в смесях с хлопком при помощи следующих реактивов:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , цинкат натрия,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ . Показано, что при малых кол-вах штапеля (5—10%) ни один из методов не дает удовлетворительных результатов. Поэтому, за неимением лучшего метода, рекомендуется применять анализ продольного и поперечного среза под микроскопом.

С. С.

73289 П. Способ приготовления полиамидных нитей, щетины или проволоки. Шварц, Венгер (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden, wie Fäden, Borsten oder Drähte, aus Polyamiden. Schwartz Erich, Wenger Friedrich) [Badsche Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.], Пат. ФРГ 933773, 6.10.55

Предлагается способ непрерывной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама и прядения полиамидных нитей с вытяжкой без удаления водорастворимых продуктов с применением в-в (спирты, кетоны или их смеси с углеводородами), диэлектрич. постоянная которых равна примерно 26. Эти в-ва не растворяют полиамид и не вызывают его сильное набухание. Обработка ими производится одновременно с препаратацией.

А. В.

73290 П. Способ производства новых изделий на основе полиакрилонитрила. Зудхофф (Procédé de fabrication de nouveaux articles à base de polyacrylonitrile. Sudhoff Roy W.) [The Chemstrand Corp.], Франц. пат. 1075307, 1075308, 14.10.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 3, 493 (франц.)]

Согласно пат. 1075307, полиакрилонитрил, содержащий предпочтительно не менее 80% полиакрилонитрила, растворяют в р-рителе, содержащем N,N-диметилацетамид (I), и полученный р-р прядут в осадительную ванну. Избыток осадительной ванны подвергают рекуперации, в процессе которой часть I гидролизует с образованием  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (II). После отделения смеси I+II ее разбавляют таким кол-вом чистого I (свободного от II), чтобы конц-ия II в смеси соответствовала 2 вес.%, после чего смесь используют на 1-й стадии для растворения в ней свежего кол-ва полиакрилонитрила. По пат. 1075308, р-ритель для полиакрилонитрила содержит 1—4% II (предпочтительно 2%), а для доведения содержания II в рекуперированной смеси до надлежащей конц-ии перед повторным использованием ее на 1-й стадии из нее удаляют часть II. Жидкость после промывки полученных волокон также направляют на рекуперацию. В некоторых случаях сухого прядения промывка волокон не требуется.

Я. К.

73291 П. Усовершенствованный способ производства пленок и волокон. Смит, Лебёф, Мак-Интайр (Procédé perfectionné de fabrication de pellicules et de fibres. Smith Cornelius P., Leboeuf Edgar W., McIntire Otis R.) [The Dow

Chemical Co.]. Франц. пат. 1066247, 3.06.54 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 51, 167—168 (франц.)]

Из полимера общей ф-лы:  $\text{CH}_2 = \text{CX}_2$ , где  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или  $\text{CN}$ , готовится 30%-ная эмульсия, в которой твердые частицы должны иметь размер  $< 2000 \text{ \AA}$ . Из эмульсии формируется тонкая пленка, которую сушат и затем нагревают до т-ры плавления, охлаждают и вытягивают на 200—275% к первоначальной длине. Затем, при постепенно повышающейся т-ре (80, 120, 140 и 160°), пленку дополнительно вытягивают до 400—500%. После этого пленку охлаждают и пропускают между двумя щетками, из которых одна вращается, а вторая неподвижна. При этом из пленки в продольном направлении отделяются волокна. С. С.

**73292 П. Водоупорная пленка из регенерированной целлюлозы.** Вудинг, Цзэн Жу-сунь (Moisture-resistant regenerated cellulose film. Wooding William M., Suen Tzeng Jueg) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2719798, 04.10.55

Нейтральную, не содержащую волокон пленку из регенерированной целлюлозы пропитывают нейтральной смолы, получаемой взаимодействием мочевины, формальдегида и аминокислот карбоновой к-ты, содержащей  $\leq 6$  атомов  $\text{C}$  и отвержденной при т-ре выше точки ее желатинирования; пленку покрывают гидрофобным слоем. Указанная смола содержит 1,8—3,5 моля связанного формальдегида и 0,03—0,3 моля связанной аминокислот карбоновой к-ты на 1 моль связанной мочевины. Ю. В.

**73293 П. Новые волокна и другие текстильные изделия и их изготовление** (Nouveaux filaments et articles textiles analogues et leur préparation) [Soc. Rhodiaceta]. Франц. пат. 1081954, 24.12.54 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 152—153 (франц.)]

Патентуется способ получения волокна, ленты и других изделий из ацетилцеллюлозы, отличающийся тем, что используют ацетилцеллюлозу с ацетильным числом 45—52%. Получаемые изделия удовлетворительно окрашиваются, как водорастворимыми красителями типа субстантивных, так и нерастворимыми в воде, типа пластосторастворимых. Р-р ацетилцеллюлозы с ацетильным числом  $> 58\%$  продавливают в осадительную ванну. Скоагулированные волокна, освобожденные от р-рителя, но не высушенные, обрабатываются затем. щел. реагентом в среде, не содержащей в-в, вызывающих набухание или растворение ацетилцеллюлозы. Д. К.

**73294 П. Способ облагораживания полиакрилонитрилового волокна** (Procédé pour ennoblir des fils en polyacrylonitrile) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1071501, 1.09.54 [Teintex, 1955, 20, № 4, 315 (франц.)]

Патентуется способ увеличения удлинения полиакрилонитрилового волокна без изменения его остальных свойств. Способ заключается в обработке волокон водяным паром при 100—180° от 10 сек. до 2 мин. в натянутом состоянии. Обработанные волокна имеют удлинение 18—20% против 8—12% до обработки, а прочность к трению увеличивается с 1000 до 5000 циклов. С. С.

**73295 П. Обработка текстильных материалов** (Traitements des matières textiles) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Франц. пат. 1087092, 18.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 175—176 (франц.)]

Патентуется способ обработки текстильных материалов, состоящих из синтетич. полимеров (полиамидов или полиэфилов) или из ацетилцеллюлозы, для уменьшения электростатич. заряда. Текстильные материалы обрабатывают органич. в-вами: полиизоцианаты и оксиполиэтиленовые соединения, содержащие  $\geq 2$  гидроксильных групп в молекуле. В качестве полиизоцианатов можно использовать диизоцианаты этилена, гексаметилен, дициклогексилметана и т. д.; в качестве оксиполиэтилена — полиэтиленгликоли, продукты конденсации

глицерола с окисью этилена и их сложные эфиры жирных к-т. Кол-во в-ва, применяемого для обработки, составляет 0,0005—5% от веса сухих волокон. Д. К.

**73296 П. Обработка вискозного шелка  $\alpha$ -окси-адипальдегидом.** Досье (Treatment of viscose rayon with  $\alpha$ -hydroxyadipaldehyde. Dossier John P.) [American Elna Corp.]. Пат. США 2728628, 27.12.55

Для придания вискозному шелку безусадочности и улучшения его разрывной прочности и разрывного удлинения в сухом и мокром состоянии, шелк обрабатывают водн. р-ром 4—10%-ного  $\alpha$ -окси-адипальдегида, содержащим 0,3—1,2% слабо диссоциированной органич. к-ты в качестве катализатора. После обработки шелк подвергается сушке при т-ре  $< 100^\circ$ , затем подвергается нагреву до т-ры  $> 100^\circ$ . А. П.

**73297 П. Способ обработки синтетических, преимущественно полиамидных волокон** (Procédé pour le traitement de fils en matières synthétiques plus particulièrement de fils de superpolyamides) [Cotonificio di Lombardia (Soc. An.) Industriale]. Франц. пат. 1072825, 16.09.54 [Teintex, 1955, 20, № 4, 317 (франц.)]

Патентуется способ придания извитости полиамидным волокнам. Нешлихтованное волокно подвергается высокой крутке, затем фиксируется путем термич. обработки паром при 110—130° и сушится в токе теплого воздуха. Затем волокно полностью раскручивается. С. С.

**73298 П. Продукт для шлихтовки искусственного шелка и штапеля** (Produit pour l'encollage des fils, notamment de ceux de rayonne et de fibranne) [Soc. de Parements pour Tissages]. Франц. пат. 1072254, 10.09.54 [Teintex, 1955, 20, № 4, 407 (франц.)]

Патентуется состав для шлихтовки вискозного и ацетатного шелка или штапеля, состоящий из желатинного клея, смягчающего средства (сульфорицинов и касторового масла) и окислителя (нитратов или перборатов). С. С.

**73299 П. Способ производства фильтровальной ткани** (Van-de-Wale, Galea (Tissu filtrant et son procédé de confection. Van de Wale L., Galea J.M.) [Cie Tiss-Metal]. Франц. пат. 1066914, 10.06.54 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 51, 175 (франц.)]

Патентуется способ произ-ва фильтровальной ткани из полихлорвиниловых, полиамидных и других волокон, способных усаживаться при хим. обработке. Можно применять, напр., ткань, состоящую частично из волокон, которые уже подвергались усадке и частично из волокон, не подвергавшихся усадке. При хим. обработке такой ткани на ней образуются складки. С. С.

**73300 П. Способ производства растягивающейся ткани** (Tissu extensible et son procédé de fabrication) [Ets F. Meiller et Fils et Soc., Ets Hubert Revoulou]. Франц. пат. 1068277, 3.06.54 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 51, 176 (франц.)]

Для получения ткани, способной сильно растягиваться даже после стирки, используется основа с левой круткой 3000—3500  $\text{в/м}$  и уток с левой круткой 6000—7000  $\text{в/м}$ . Основа составляет 20% волокна по весу, а уток — 80%. Ткань окрашивается, причем она находится в баках до тех пор, пока не произойдет максим. раскрутка волокон. Усадка может дойти до 45—50% по основе и до 5—10% по утку. Ткань не подвергается глажению. С. С.

**73301 П. Получение текстильных нитей с большим диаметром из органических, полностью синтетических волокон, с устойчивым извитком.** Вейсс, Риш (Fil textile volumineux, en fibres organiques complètement synthétiques, à frisure permanent. Weiss Ernest, Risch Karl) [Heberlein & Cie, Akt.Ges.]. Франц. пат. 1077487, 8.11.54 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 54, 165—166 (франц.)]

Нити изготавливаются, напр., из полиамидов и предназначаются в частности для трикотажных изделий. Эти

нити характеризуются «потенциальным удлинением», вычисленным по ф-ле  $[(b-a)/a] \times 100$ , достигающим по меньшей мере 150% (преимущественно 200—300%) и «действительным удлинением», вычисленным по ф-ле  $[(b_2-b_1)/b_2] \times 100$ , от 5 до 20%. В этих ф-лах:  $a$  — длина нити, измеренной под основной нагрузкой 0,0022 г/денье;  $b$  — длина нити, измеренной под нагрузкой 0,8 г/денье;  $b_1$  — длина нити, измеренной под нагрузкой 0,1 г/денье;  $b_2$  — длина нити, измеренной под нагрузкой 0,8 г/денье. Чтобы получить извиток, нити подвергают очень сильной крутке, выше нормы, сушат для фиксации крутки и затем возвращаются к нормальной крутке, преимущественно переходя нулевую точку.

Д. К.

См. также: Исходные материалы 71862, 71863, 71870, 71872, 71873, 73140, 73148, 73153, 73251, 73260, 73266. Свойства волокон 71815, 72875

### ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ.

#### МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

73302. Сафлоровое масло. Такэда, Тоёяма (サフラワー油. 武田圓實. 外山修之), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists' Soc. Japan, 1955, 4, № 6, 39—42 (япон.)

Обзор. Библ. 30 назв.

Н. Л.

73303. Масло *Mallotus philippinensis*. Такэда, Тоёяма (カマヲ油. 武田圓實. 外山修之), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists' Soc. Japan, 1955, 4, № 6, 37—39 (япон.)

Обзор. Библ. 20 назв.

Н. Л.

73304. О некоторых резервах повышения масличности семян подсолнечника и валового сбора масла. Таранчук М. Л., Масл.-жир. пром-сть, 1956, № 3, 8—10

73305. Из опыта хранения высокомасличных семян подсолнечника на маслозаводах Краснодарского края. Золин Г. Е., Масл.-жир. пром-сть, 1956, № 3, 7—8

73306. Образование жирных кислот в масличных семенах. Хильдич (La formation des acides gras dans les graines oléagineuses. Hilditch T. P.), *Oléagineux*, 1955, 10, № 2, 83—88 (франц.)

Исследован процесс накопления жира и изменения содержания углеводов и состава жирных к-т на протяжении периода созревания различных масличных семян — хлопковых, соевых, льняных, подсолнечных и арахиса. Вопреки общепринятому представлению о том, что первичными продуктами биосинтеза являются насыщ. жирные к-ты, из которых впоследствии формируются ненасыщ. жирные к-ты, автор считает, что те и другие к-ты имеют независимый друг от друга механизм образования. При этом образование ненасыщ. к-т идет от более ненасыщ. к менее ненасыщ. и в конечном счете к олеиновой к-те. Ненасыщ. к-ты принадлежат к одной или двум группам гомологий. ряда (обычно  $C_{18}$ ). Их состав и состав соответствующих оксикислот позволяют считать, что они могут образоваться от структурных элементов  $C_3$ , происходящих от гексозы. Насыщ. жирные к-ты, напротив, весьма значительно различаются по кол-ву углеродных атомов. При наличии одного преобладающего члена гомологий. ряда (обычно — пальмитиновой к-ты) ему сопутствуют члены с меньшим и большим содержанием углеродных атомов. Насыщ. к-ты, повидному, образуются путем конденсации структурных элементов  $C_2$ , происходящих от гексозы.

Г. Ф.

73307. Изменение госсипола при получении масла из хлопковых семян по схеме: однократное прессование — экстракция. Павлов Г. М., Омельченко

Ф. С., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 11, 33—37

Исследовано поведение госсипола (I) при переработке хлопковых семян по схеме однократное прессование — экстракция (р-ритель — дихлорэтан). Семена хлопчатника, имеющие 16,02% дефектных семян, влажность 9,21%, масличность 20,46%, содержали свободного I 11,24% и связанного 0,12%, считая на абсолютно сухое и обезжиренное ядро. Технологич. процесс подготовки и прессования мезги на шнекпрессах приводит к переходу значительного кол-ва I в связанное состояние в жмыхе (содержание свободного I 10,29%, связанного 0,81%) и дает возможность получить прессовое масло, содержащее до 0,5% неизмененного I и обладающее хорошей рафинируемостью. Наиболее глубокие изменения I происходят в шроте при обработке его в шротоприпарителях и в экстракционном масле при дистилляции мисцеллы. В шроте вес I (0,717%) находится в связанном состоянии. Экстракционное масло не содержит неизмененного I и относится к низкокачеств. маслу с очень плохой рафинируемостью.

Н. Л.

73308. Современные частные и общественные маслодельные заводы. Гаравини (Oleifici moderni aziendali e sociali. Garavini Giorgio), *Génie rural*, 1954, № 5, 493—508 (итал.)

Описана новейшая аппаратура, применяемая в маслопрессовом производстве.

Л. Ф.

73309. Из практики использования шнековых прессов «ЕП». Чернов М., Мясная индустрия СССР, 1956, № 1, 19—20

Указаны особенности шнекового пресса типа «ЕП» (ранее применяемого для отжима масличных семян) по сравнению со шнековыми прессами для отжима шквары. Приведены отличия в устройстве жаровни, размерах кольцевого зазора для выхода отжатого продукта, ширине щелей зернового цилиндра. Трехлетняя эксплуатация пресса «ЕП» на Троицком мясокомбинате показала, что он может быть использован для отжима мясной шквары при условии правильной подготовки ее к прессованию. Производительность пресса 160 кг/час отжатой шквары. После износа деталей на 35% она сократилась до 130 кг/час, причем отпрессованная шквара содержала 6% влаги и 10,6% жира. Недостатком пресса «ЕП» является отсутствие приспособления для автоматич. остановки при попадании в него металлич. предметов, которые, находясь внутри комков шквары, не задерживаются постоянными магнитами, в результате чего происходят поломки и нарушается нормальный процесс прессования.

Г. Л.

73310. Некоторые вопросы маслоэкстракционного производства в Германии и США. Ясный А. М., Масл.-жир. пром-сть, 1956, № 3, 16—18

73311. Сравнительная характеристика влажного ацетона и других растворителей на примере экстракции арахиса. Лури (Etude comparative de l'acétone hydratée et de divers solvants pour l'extraction des graines d'arachide. Loury M.), *Rev. franç. corps gras*, 1956, 3, № 2, 93—104 (франц.)

Дана подробная характеристика важнейших свойств ацетона, как р-рителя масел при экстракции их из растительных семян. Особенно подчеркнуты: возможность полного удаления ацетона из масла отгонкой и, если нужно, удаление следов ацетона отмыванием водой, меньшая по сравнению с углеводородами пожарная опасность и возможность легкого прекращения пожара посредством воды, меньшая по сравнению с углеводородами и хлорированными углеводородами токсичность ацетона. Приведены эксперим. результаты лаборатор. исследований, показывающие выхода масла при экстракции, дана характеристика масла, указано на лучшие результаты рафинации масла сравнительно с теми же характеристиками масла, полученного экстракцией дру-



гими р-рителями (трихлорэтилен, этанол, специаль. р-ритель, эссенция В). Показано, что влажный ацетон (оптимум ~7% H<sub>2</sub>O) эффективнее безводного. Результаты отражены в таблицах и диаграммах.

**73312. Вискозиметрия растительных масел. Часть 2.** Кланцнигг (Viscosimetria degli oli vegetali. II. Klantschnigg Piero), Olearia, 1955, 9, № 5-6, 105-113 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Результаты определений кинематич. вязкости мисцелл оливкового масла — *n*-бутиловый спирт, изоамиловый спирт и циклогексанола при различных *t*-рах и конц-ях показывают, что взаимодействие масла и р-рителя ослабевает вместе с ростом *t*-ры. Указано на специфич. поведение мисцелл оливкового масла — циклогексанола при *t*-ре >60°. Проверена с удовлетворительными результатами применимость к мисцеллам оливкового масла с указанными р-рителями ур-ния Вальтера (Kauffmann H. P., Funke S., Fette und Seifen, 1938, 45, № 5, 256), выведенного им для соотношения вязкость — *t*-ра для минер. масел. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 45233.

**73313. Получение оливкового масла усовершенствованным методом «Акапулько».** Деме (Amélioration de la technique d'extraction de l'huile d'olive par un procédé Acapulco perfectionné. Dema J.), Oléagineux, 1956, 11, № 2, 95-102 (франц.)

Описано испытание аппарата «Сокам», построенного на принципе машины «Акапулько» для механич. извлечения оливкового масла из оливок. Аппарат состоит из 3 основных частей: промывалки, цилиндра для удаления воды и экстрактора и обслуживается одним человеком. Масло, полученное аппаратом «Сокам», имеет низкую кислотность. Аппарат с 2 экстракторами перерабатывает 12-15 т оливок в сутки. Паста, в которой остается еще 7,5% масла, в смеси с отрубями — прекрасный корм для скота.

**73314. О применении рисового масла высокой кислотности. I.** Общее рассмотрение проблемы. Мартиненги (Sull'utilizzazione dell'olio di riso di alta acidità. Nota I. Esame generale del problema. Martinenghi G. B.), Chimica e industria, 1954, 36, № 4, 264-274 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Обзор. Библ. 186 назв.

**73315. Этанолamines и другие амино- и гидроксилсодержащие соединения в очистке рисового масла.** Казинс, Прачанкади, Бходхипрасарт (Ethanolamines and other amino- and hydroxyl-containing compounds in the refining of rice oil. Cousins E. R., Prachankadee R., Bhodhiprasart S.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 11, 561-564 (англ.)

Понижение потерь с 44 до ~20% при шел. рафинации рисового масла достигается прибавлением ~1,5-3% триэтанолamina, моноэтанолamina, тетраэтаноламмоний гидроксида, этилендиаминa, этиламина, этиленгликоля, сахарозы или мелассы тростникового сахарного производства.

**73316. Исследования в области химии жиров.** Катанео (Los estudios en el campo de las grasas. Catáneo Pedro), Cienc. e invest., 1954, 10, № 12, 570-572 (исп.)

**73317. Весовой и химический состав отдельных частей тела и некоторых органов финвала.** Мрочков К. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океанографии, 1953, 25, 106-117

Установлено, что выход подкожного сала и брюшины у самок выше, чем у самцов, причем выход их выше у финвалов, убитых к концу промысла (март), по сравнению с финвалами, добытыми в начале промысла (декабрь). Подкожное сало у основания головы содержит больше жира (21,14%), чем сало у хвостовой части (20,93%). Жир сала головной части содержит глицериды с менее насыщ. жирными к-тами, чем жир сала

хвостовой части. Сало брюшины содержит 10,90% жира. Спинное мясо, сердце, легкие и спинной плавник финвала, содержащие сравнительно мало жира, должны быть использованы для получения пищевых белковых продуктов.

**73318. Исследования выхода жира и витамина А в зависимости от метода получения рыбьего жира.** Кемпа, Томашевская (Badania wydajności tłuszczu i witaminy A w zależności od metody otrzymywania tranu. Kempa Bolesław, Tomaszewska Alina), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 9, 272-275 (польск.; рез. русс., англ.)

Описаны результаты лабор. опытов по выделению из печени трески рыбьего жира (РЖ) и витамина А. Вытапливание РЖ из печени проводилось: 1) в присутствии 1%-ного *p*-ра NaOH (взято 10% *p*-ра от веса печени), 2) в присутствии 5%-ных *p*-ров HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3) из свежей или мороженой печени в присутствии воды при 80-85° в течение 5-10 мин., без воды при 80-94° в течение 10-30 мин. или непосредственно паром. При вытапливании непосредственно паром из свежей печени получены выходы: РЖ 75,3-83,2%, витамина А 72,4-84,1%, считая от содержания их в печени.

A. Wielopolski

**73319. Исследование процессов окисления растительных масел. Изменение растворимости окисляемых масел в фурфуроле.** Анджелеску, Есану (Cercetări asupra procesului de oxidare a uleiurilor vegetale. Variația solubilității uleiurilor suflate în furfural. Angelescu E., Eșanu F.), Studii și cercetări chim., 1954, 2, № 1-2, 27-37 (рум.; рез. русс., франц.)

Изучено изменение растворимости в фурфуроле масла, подвергаемого окислению, с целью исследования хим. изменений, происходящих в процессе окисления. Установлено, что при самоокислении масел при высокой *t*-ре образуются полярные группировки, повышающие растворимость масла в фурфуроле, но одновременно или последовательно вследствие конденсации или полимеризации образуются высокомолекулярные соединения, снижающие растворимость масла. В результате критич. *t*-ра растворения системы «окисленное масло — фурфурол» меняется лишь в очень слабой степени и поэтому не может быть критерием для контроля процесса окисления. Однако некоторые указания о ходе процесса окисления может дать точка растворения фурфурола, соответствующая смеси 2 ч. фурфурола и 1 ч. масла.

H. L.

**73320. Влияние металлических примесей на стойкость пальмового масла.** Рамуш (L'influence des impuretés métalliques sur la stabilité de l'huile de palme. Ramos Virgilio P.), Oléagineux, 1955, 10, № 3, 177-178 (франц.)

Стойкость жиров и масел существенно понижается при наличии в них даже незначительных кол-в железа и некоторых других металлов. Действие этих примесей особенно заметно при *t*-ре дезодорации (200-250°). Понижение активности металлич. примесей достигается введением в жиры лимонной и фосфорной к-т, лецитина, танина, сорбита, сахара и др. Найдено, что лимонная и фосфорная к-ты уже в кол-ве 0,005% являются дезактиваторами металлич. примесей и способствуют удлинению индукционного периода. Аскорбиновая к-та такого действия не проявляет.

G. F.

**73321. Образование перекисей эфиров жирных кислот. II. Метиловый эфир линолевой кислоты: применение полярографического и прямого кислородного методов определения.** Риччутти, Уиллитс, Огг, Моррис, Риемшнейдер (Formation of peroxides in fatty esters. II. Methyl linoleate: application of the polarographic and direct oxygen methods. Ricciuti C., Willits C. O., Ogg C. L., Morris S. G., Riemen-

schneider R. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 11, 456—459 (англ.)

Для изучения процесса самоокисления (80°, 276 час.) метилового эфира линолевой к-ты (I) применены описанные ранее (РЖХим, 1956, 14651) полярографич. метод и метод прямого определения кислорода. Через 174 часа самоокисления перекисные числа, определяемые химически (ХПЧ), достигали максим. величины (3668 мЭ/кг), в то время как полярографич. перекисные числа (ППЧ) были в среднем на 12,7% ниже. Дальнейшее окисление I давало постепенное уменьшение ХПЧ и увеличение ППЧ. Авторы объясняют это образованием в первом периоде окисления таких перекисных форм, которые могут быть восстановлены только химически. Изменение порядка возрастания ПЧ в конце процесса автоокисления авторы приписывают возможности появления diketонов, имеющих сходные с гидроперекисями полярографич. характеристики ( $E_{1/2}$  волны = -0,8 в). Другим возможным объяснением повышения ППЧ является присутствие перекисей, медленно реагирующих с р-рами хлоридов при хим. определении ПЧ. Полярографич. методом подтверждено, что основным продуктом самоокисления I при 80° являются гидроперекиси, а методом прямого определения кислорода показано, что подавляющее кол-во кислорода, абсорбированного на первых стадиях окисления, расходуется на их образование. В конце процесса дальнейшее увеличение поглощения кислорода приводило к образованию к-т и других окисленных форм (возможно, карбонильных или гидроксильных соединений). Прогрессирующее уменьшение водных и водородных чисел (первые определены по Вейсу, вторые — каталитич. микрогидрированием) показало, что по мере окисления снижается степень насыщенности. Некоторое превышение водородных чисел по сравнению с водными после 130 час. самоокисления обуславливается накоплением конъюгированных продуктов, дающих неполное связывание галогена. М. К.

73322. Противокислители для пищевых жиров и масел. Комори, Сакакибара (食用油脂の酸化防止劑, 小森三郎, 桐原清三郎), 有機合成化学協会誌, Юки госэй кагаку кейкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Jap., 1955, 13, № 11, 517—520 (япон.)

Обзор. Библ. 22 назв. Н. Л.  
73723. Оптимальные условия очистки сырого глицерина ферментационного происхождения активным углем. Бахман, Вельц, Влодарчик (Optymale warunki oczyszczania gliceryny surowej pochodzenia fermentacyjnego węglem aktywnym. B. Bachman, Boleśław, Welz Antoni, Włodarczyk Zdzisław, Przem. spożywczy, 1955, 9, № 11, 465—467 (польск.; рез. русс., нем.)

Изучен адсорбционный метод очистки сырого глицерина ферментационного происхождения. Обработка производилась активным углем с последующей вакуумной перегонкой глицерина. Оптимальные результаты получены при pH 5,2, кол-ве угля 1—2% и t-ре 120°.

А. Wielopolski  
73324. Источники получения глицерина и спрос на него. Паттисон (Trends in glycerine sources and demand. Pattison E. S.), Amer. Paint J., 1956, 40, № 22, 40, 42, 44, 46 (англ.)

Обзор произ-ва (из жиров и синтетического) и потребления глицерина (I) в течение 1954—1955 гг. с учетом ввоза неочищ. I и его рафинирования. Сделан вывод, что в ближайшие 3—5 лет потребление I в произ-ве мыла, алкидных смол и др. не снизится, несмотря на появление ряда заменителей, а произ-во синтетич. I будет составлять  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  от общего кол-ва. Б. Б.

73325. Синтетические жиры, мыла и другие подобные продукты. 2. Основные материалы и процессы переработки. Симан (Synthetic fats, soaps and allied products. 2. Base materials and conversion processes.

Seaman John), Chem. and Process Engng, 1954, 35, № 8, 241—244 (англ.)

Краткая характеристика парафина, предназначенного для окисления, и методы получения его. Перед окислением парафин смешивают с углекислой содой и 0,1%  $\text{KMnO}_4$ , подогревают до 65° и подают в низ окислительной колонны. Через низ же колонны продувают при 100° воздух, а через верх колонны подают углекислую к-ту и р-р марганцевого мыла. Во избежание образования нежелательных побочных продуктов глубина окисления не должна превышать 25%, а в случае получения жирных к-т для синтеза пищевых жиров она не должна превышать 18%. Низкомолекулярные жирные к-ты, получающиеся при окислении парафина, рекомендуются конденсировать с окисью этилена при 250° и 850—900 атм давления в присутствии катализатора, сернокислого гидразина. Указаны основные принципы непрерывного процесса окисления. Для синтеза пищевых жиров следует брать преимущественно жирные к-ты с четным числом атомов С. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 41608. Ф. Н.

73326. Проблема дезодорации пищевых масел на мелких и средних маслоочистительных заводах. Берти (Il problema della deodorazione degli oli alimentari nelle medie e piccole raffinerie, con particolare riguardo alla tecnica più progredita. Berti Casimiro), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1955, 32, № 11, 243—248 (итал.)

Рассмотрены условия известных способов дезодорации пищевых масел с точки зрения их рентабельности для проектирования новых установок мощностью до 40 000 т/сутки. А. М.

73327. Применение пальмового масла для производства пищевых жиров. Пршикрыл, Хейлава (Použití palmového oleje v zásadě pro výrobu rostlinných tuků. Přikryl A., Hejlava L.), Průmysl potravin, 1955, 6, № 8, 373—376 (чеш.; рез. англ., русс., нем.)  
Обсуждаются новые направления в области применения пальмового масла (М) в пищевой пром-сти. Показано, что для получения маргарина следует применять натуральное М без предварительного отверждения. Маргарин, содержащий М, отличается высоким качеством и устойчивостью при хранении. М вполне может заменить кокосовое масло. Увеличение содержания М до 20% не требует изменения существующей технологии маслоочистительного и маргаринового производства. Н. Л.

73328. Непрерывный метод производства мыла. Штейн (Procedeu continuu de prelucrare a săpunului. Stein Sandu), Rev. ind. Aliment. prod. vegetale, 1956, № 1, 5—7 (рум.)

Описан метод Маццони непрерывного произ-ва разных мыл в кол-ве  $\geq 0,5$ —3 т/час. А. М.

73329. Отсыревание и плесневение ядрового мыла. Цильске (Das Schwinden und Beschlagen von Kernseifen. Zilske Heinz), Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1954, 80, № 6, 129—130; № 7, 151—153 (нем.)

Установлено, что образование «выпотов» и порошкообразных налетов на мыле обусловлено структурными изменениями колл. системы мыл. Основная причина — высокое содержание электролитов. Отрицательно влияют также неподходящее соотношение составных частей жировой смеси, повышенная влажность окружающего воздуха и перепад t-ры между внутренними и наружными слоями мыла. Изменением способа работы, связанного с уменьшением  $\text{NaCl}$  и увеличением  $\text{NaOH}$ , в мыле можно добиться положительного результата. В некоторых случаях при этом потребуются последующая нейтр-ция. В большинстве случаев достаточно добавление спец. в-в: пермульгина, тилозы и др. Образование «росы» на поверхности мыла является следствием гигроскопичности мыла и повышенной влажности воздуха

в связи с колебаниями т-ры, и температурный перепад внутри и снаружи мыла. Отрицательно действуют глицерин, электролиты и неподходящий состав жировой смеси. Дефект устраняется вентиляционным оборудованием и кондиционированием воздуха при машинной обработке и хранении мыла. Оба недостатка зависят также от содержания жирных к-т в мыле. Начало см. РЖХим, 1955, 27894.

**73330. Прогоркание и стабилизация мыл. Томияма** (石鹼の酸敗と防止に就て. 富山新一), 有機合成化学協会誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, 13, № 11, 521—525 (япон.). Обзор. Библ. 79 назв. Н. Л.

**73331. Удаление продуктов разложения детергентами. Сегура, Снелл, Стигман, Снелл** (L'enlèvement des produits de la fission par les détersifs. Segura Gonzalo, Jr, Snell Cornelia T., Stigman Shepherd, Snell Foster Dee), Rev. franç. corps gras, 1956, 3, № 2, 107—111 (франц.).

Показано, что применение радиоактивных изотопов при изучении действия моющих средств, явления адсорбции и ионообмена дает возможность быстро и точно решать многие задачи, связанные с применением поверхностно-активных в-в. Во многих случаях, напр., при отмывании загрязнений с ткани, кожи человека, твердых поверхностей (посуда) возможно получение и точных колич. результатов (применение Г.—М.-счетчика). А. М.

**73332. Гигроскопичность, затвердеваемость, слеживаемость в комки синтетических детергентов. Штупель** (Hygroskopizität, Hartung, Balligwerden von synthetischen Waschmitteln. Stüpel H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 9, 225—227; № 10, 245—247 (нем.).

Гигроскопичность (Г) продукта зависит от его строения. Неионогенные моющие средства не гигроскопичны. Чем длиннее цепь главной валентности, тем менее гигроскопичен продукт и тем более он пластичен. В зависимости от сольватируемой группы Г продукта увеличивается в следующем порядке:  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x < < \text{COOMe} < \text{SO}_2\text{Me} < \text{SO}_2\text{Me}$ . Чем дальше гидрофильная группа находится от центра молекулы, тем меньше Г. Г повышается с увеличением разветвленности цепи и числа гидрофильных групп. Сульфат натрия понижает Г. синтетич. моющих средств. Хлористый натрий способствует комкованию порошков. Силикаты натрия не понижают Г, но уменьшают комкование продуктов. Благоприятно влияют на понижение Г карбонат, триполифосфат, тетраполифосфат натрия. Гексаметафосфат уменьшает комкование порошков. Производные целлюлозы и оптич. отбеливатели, а также жирнокислые этаноламиды не оказывают влияния на Г синтетич. моющих средств. Г определялась по поглощению влаги продуктом, помещаемым над водой в эксикаторе, а комкование путем встряхивания порошка при определенных условиях. Не установлено в синтетич. моющих средствах прямой зависимости между поглощением влаги и комкованием порошка. Кислая р-ция продукта и тонкое измельчение способствуют Г порошков. Большое значение имеет способ сушки. Порошки должны храниться в сухом помещении, по возможности не подверженным колебаниям т-ры. Прибавка кристаллизующихся продуктов к синтетич. моющим средствам понижает их Г. Начало см. РЖХим, 1955, 44850. Ф. Н.

**73333. Новые методы производства стиральных порошков с полый шаровидной формой частиц. Цилске** (Neue Wege zur Vorbereitung und Verarbeitung hohlkugelförmiger Waschpulver. Zilske Heinz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 8, 177—178 (нем.; рез. англ., франц., исп.).

Указано, что наиболее рациональная форма частиц стиральных порошков — полая, шаровидная, так как при такой форме насыпной вес уменьшается и повышается

растворимость порошков при стирке. Оптимальный насыпной вес (0,3 по отношению к воде) может быть получен только на распылительных установках. Перед переработкой моющей состав рекомендуется выдерживать при определенной т-ре в резервуарах с глхим обогревом паром. При этом уменьшаются кол-во воздуха и вязкость массы. Перед распылением массу пропускают через колл. мельницу или (предпочтительнее) через вальцы. Для защиты от коррозии резервуары покрываются щелоче-кислотоупорным составом, устойчивым до 130—150°. Г. Ш.

**73334. Поверхностно-активные вещества в рецептуре шампуней. Элдер, Пасифико** (Surfactants in shampoo formulations. Elder T. H., Jr, Pacifico Carl), Drug and Cosm. Ind., 1955, 77, № 5, 622, 623, 714—717, 719, 721 (англ.).

**73335. Кремы для обуви. Хлуп** (Ölcremes und ihre Temperatur-Penetrationskurven. Chlup Walter), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 22, 597; № 23, 628—629 (нем.; рез. англ., франц., исп.).

Приведены общие соображения, касающиеся зависимости важнейших свойств обувных кремов от применяемого сырья и условий их приготовления. Кремы для обуви не должны быть ни слишком твердыми зимой (при 0°), ни слишком мягкими летом (при 40°). Для выбора рецептур кремов предлагается определять их консистенцию с помощью пенетromетра, состоящего из полого пестика, загружаемого мелкой дробью, при т-рат от 0 до 40°. Кривая, показывающая проникновение пенетromетра в крем в зависимости от т-ры, является одним из основных критериев качества крема данной рецептуры. Положение кривой зависит от компонентов смеси и производственных условий, на ее основе могут вноситься изменения в рецептуру. Приведены примеры измерений и построения кривых и влияния замены одних компонентов другими на положение кривых. А. Я.

**73336 К. Успехи химии жиров и других липидов. Том 3. Холман, Лундберг, Малкин** (Progress in the chemistry of fats and other lipids. Vol. 3. Ed. Holman R. T., Lundberg W. O., Malkin T. London, 1955, Pergamon Press, 1955, 7, 475 pp. ill. 70 sh.) (англ.).

**73337 Д. Анализ желудочного масла. Кастро** (Analysis of a corn oil. Castro Natividad Feliciano de. Doct. diss. Univ. Connecticut, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 1, 44—45 (англ.).

**73338 П. Способ получения эпоксидированных растительных масел. Роуленд, Конин** (Förfärande för framställning av epoxiderad, vegetabilisk olja. Rowland S. P., Conyne R. F.) [Rohm & Haas Co.], Швед. пат. 151563, 20.09.55.

Для эпоксидирования растительных масел к ним прибавляют оксикислоты в кол-ве  $\geq 4,5\%$  и полученную смесь гидрируют до иодного числа 3. Б. Ф.

**73339 П. Способ производства растительного масла** (Method of producing vegetable oil.) [Aktiebolaget Separator]. Англ. пат. 715987, 22.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 1623 (англ.)].

Растительный материал непрерывно измельчается и поступает на пресс. Получающийся в результате сок дополнительно разбавляется 8 объемами воды, вводится в центрифугу непрерывного действия, снабженную приспособлениями для отделения и стока масла и воды, а также устройством для снятия, перемешивания и измельчения твердого остатка, что повышает выход масла. В. Е.

**73340 П. Процесс непрерывной экстракции жиров и других продуктов при помощи растворителя. Габор** (Procédé d'extraction en continu de produits huileux,



graisseux ou autres au moyen d'un dissolvant. Gabor L. a. zlo) [Licentia] Talamanyckat Ertekesito Vallalat.] Франц. пат. 1079699, 1.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1210 (франц.)]

Для непрерывной экстракции применяют несколько экстракторов, расположенных в ряд. Смешивают экстрагируемый продукт с некоторым сравнительно большим кол-вом р-рителя и сообщают смеси энергичное движение. Затем отделяют экстрагируемый продукт от р-рителя и повторяют эту операцию, используя р-ритель несколько раз, пока не будет закончена экстракция. Е. К.

**73341 П. Разделение смесей жирных кислот** (Separation of fatty acid mixtures) [Henkel and Cie G. m. b. H.]. Австрал. пат. 158773, 30.09.54

Смесь жирных к-т с разными т-рами плавления, диспергированная в водн. р-ре капиллярноактивного в-ва, разделяется при т-ре, при которой часть указанной смеси остается в жидкой, а другая часть — в твердой форме. Центрифугированием отделяются меньшая фаза, содержащая жидкие к-ты, и большая фаза с твердыми жирными к-тами, суспендированными в водн. р-ре капиллярноактивного вещества. Г. Ф.

**73342 П. Стабилизация восков. Лаури** (Stabilization of waxes. Lowry Charles D., Jr.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2715073, 09.08.55

Воск, применяемый для покрытия емкостей для пищевых продуктов, содержит в качестве ингибитора окислительной порчи 0,001—0,05% 2-трет-бутил-4-метокси-фенола, 0,0005—0,03% лимонной к-ты и 0,0005—0,03% дезактиватора металла. Н. Л.

**73343 П. Способ получения лыжной мази** (Verfahren zur Herstellung von Skiwachs) [Vereingte Wachsfabrikanten Hornung u. Dr. Fischer Kom.-Ges.]. Австр. пат. 178406, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 49, 11329 (нем.)]

К обычной лыжной мази добавляются вязкие или мягкие синтетич. смолы, полученные путем конденсации и (или) полимеризации виниловых эфиров. К твердым мазям добавляют 5—30%, к жидким 1—15% смолы. Смолеу с лыжной мазью смешивают путем введения смолы в расплавленном состоянии в мазь или же путем растворения ее в расплавленной мази. М. А.

**73344 П. Мыло** (Soap) [Unilever Ltd.]. Австрал. пат. 162506, 5.05.55

Мыло для индивидуального употребления содержит: мыло, безмыльный анионный органич. детергент и пептиномышающую добавку, имеющую ф-лу  $R-R''-O-X$  (R алкильный или ацильный радикал, содержащий 4—10 атомов C; R'' — бензольное ядро и X — атом N или группа R'—OH, где R' алкилен или замещ. алкилен, радикал диалкиленового эфира или радикал полиалкиленового полиэфира, который содержит всего ≤15 атомов C, ≤4 атомов S в прямой цепи и ≤4 атомов S). О. С.

**73345 П. Антисептические мыльные составы. Бивер. Шумард, Стоффел** (Antiseptic soap composition. Beaver David J., Shumard Roland S., Stoffel Paul J.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США, 273036, 12.07.55

Патентуются 4-хлор-α'-бис-(5-нитро-2-оксифенил)-2,6-ксиленол (I) с т. пл. 273—274° (из толуола) и 4-бром-α'-бис-(5-нитро-2-оксифенил)-2,6-ксиленол (II), обладающие антисептич. свойствами. Для получения I и II смешивают ~18,7 вес. ч. 2-окси-5-нитро-бензилхлорида, ~6,4 вес. ч. п-хлорфенола (или п-бромфенола), ~50 вес. ч. лед.  $CH_3COOH$  и ~5 вес. ч.  $H_2SO_4$ . Перемешивают смесь в течение ночи при 90°, после охлаждения отфильтровывают серобелые кристаллы, промывают водой и перекристаллизовывают из толуола. I и II (0,5—10 вес.%) легко включаются в жидкое и твердое моющее мыло и не влияют на его свойства. Г. М.

25 Химия, № 22

**73346 П. Гигиенические и очищающие продукты и их производство. Тьюо** (Produits d'hygiène et produits détergents et leur fabrication. Thuau Urbain Jules Léon) [Negatol France (Soc. An.)]. Франц. пат. 1052066, 21.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2804 (нем.)]

Патентуется способ получения гигиенич. и очищающих продуктов (туалетного мыла, крема или мыла для бритья и зубной пасты), содержащих диарилсульфокислоты или их соли и одно или несколько поверхностно-активных в-в. Пример: 9,8 кг расплавленного при ≤20° кокосового масла смешивают с 0,2 кг расплавленного ланолина, и полученную смесь обрабатывают 4,667 кг р-ра  $NaOH$  42° Bé, 1,46 кг  $NH_4$ - или Na-диарилсульфоната и 0,733 кг глицерина. Образовавшееся мыло немедленно разливают в формы. И. Г.

**73347 П. Аминомыла** (Amine soaps) [L. E. G. H. Fromont]. Австрал. пат. 164532, 25.08.55

Патентуется мыло, состоящее из смеси сложных эфиров триэтаноламина и жирных к-т и свободного триэтаноламина. Кол-во свободного триэтаноламина превышает кол-во связанного втрое. 10%-ный р-р этого мыла почти нейтрален. Г. М.

**73348 П. Составы шампуней** (Shampoo compositions) [Colgate-Palmolive-Peet Co.]. Австрал. пат. 165028, 22.09.55

Патентуется шампунь, состоящий из водорастворимого анионно-органич. сульфированного детергента и ≤1 вес. % бесцветного, прочного флуоресцирующего кумаринового красителя. В водн. среде шампунь имеет pH 4—7. О. С.

**73349 П. Средство для очистки поверхностей. Юханссон** (Ytbehandlingsoch lösningsmedel. Johansson E.). Швед. пат. 150498, 28.06.55

Неоопасное, летучее, свободное от воды очищающее и растворяющее средство для обработки поверхностей металлов, текстильных изделий, дерева, бумаги и т. д. готовят, смешивая фракцию минер. масла с т. кип. 130—240°, с 10—20 об. %  $CH_2Cl_2$  и 0,1—0,5 вес. % металлич. мыла, напр. Mg-олеата. Б. Ф.

**73350 П. Средство для чистки. Олсбери, Харва, Джонс** (Rengöringsmedel. Alsbury A., Harva J., Jones T. G.) [Unilever N. V.]. Швед. пат. 150610, 5.07.55

Патентуется средство для чистки, в состав которого

входит производное гуанидина общей ф-лы  $R[-\bar{C}] = NC(OH) = NC(NH) = N$ , где X=1 или 2, R углеводородный радикал, содержащий 1—25 атомов C. Б. Ф.

**73351 П. Усовершенствование методов мойки и состав применяемых детергентов** (Perfectionnement aux procédés de nettoyage et compositions détergentes pour la mise en oeuvre de ces procédés) [Monsanto-Chemicals Ltd.]. Франц. пат. 1096998, 28.06.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 159 (франц.)]

Патентуются новые очищающие средства, содержащие 100 ч. детергента, образующего ионы (обычное мыло, цетилсульфат Na, алкиларилсульфонат) или катионы (соль четвертичного аммония, бромцетилтриметиламмоний или бромистый цетилпиридин) и 3—20 ч. ациклич. алифатич. амина, повышающего моющие свойства детергента. Алкильная группа амина содержит >6 атомов C (7—12 атомов C), напр., диметил-и-дециламин, его хлоргидрат или другую соль. Детергент рекомендуется для мытья шерсти. В. К.

**73352 П. Детергенты, содержащие ингибиторы потемнения металлических поверхностей. Рафф** (Compositions contenant des inhibiteurs de ternissement. Ruff Edgar E.) [Unilever N. V.]. Франц. пат. 1097183, 30.06.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 159 (франц.)]

Новый детергент, не вызывающий потемнения метал-

лов и сплавов содержит 5% от общего детергента в-ва, предотвращающего потемнение поверхностей общей ф-лы (RCONHO)M (R алифатич. углеводородный радикал с 7—17 атомами С, М — атом Н или катион металла, п целое число, равное валентности М) и очищающее средство, растворимое в воде (напр., триполифосфат или лучше алкиларилсульфонат).

**В. К. 73353 П.** Способ получения веществ, обеспечивающих смачивание при обработке целлюлозы щелочными жидкостями (Agents mouillants pour liquides aqueux d'alcalinisation et leur procédé de preparation) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1097702, 8.07.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 141 (франц.)]

Способ состоит в том, что действуют сульфатами щел. металлов на галондгидрины моноалкилэфиров глицерина (алкил содержит 5—7 атомов С) или на эпоксида, полученные из этих соединений. Не вошедший в р-цию галондгидрин или эпокси соединение иногда подвергают гидролизу или частичной гидратации; затем, в случае надобности, продукты р-ции смешивают с моноалкильными эфирами этиленгликоля, глицерина или полиглицерина. Полученные соединения с успехом применяют в ваннах алкализации или мерсеризации целлюлозы, а также и в других случаях щел. обработки целлюлозы.

**В. К.**

См. также: Состав растительных масел 21157Бх. Анализ жиров и масел 72029, 72035; 20710Бх, 20776Бх.

## УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

**73354.** Влияние ионообменной обработки глюкозных сиропов на выход, качество и скорость кристаллизации гидратной глюкозы. Гривцова Э. А., Головин П. В., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 63—69

В лабораторных условиях изучалось влияние ионообменной обработки глюкозных сиропов на выход, качество и скорость кристаллизации гидратной глюкозы. Глубокая очистка нейтрализованных сиропов проводилась на двух парах ионообменных колонок катионит-анионит. Описана методика работы; результаты исследований показаны в таблицах и диаграммах. Установлено, что ионообменная очистка глюкозных сиропов весьма положительно влияет на все показатели продуктов и последующих процессов: выход глюкозы после 5-суточной кристаллизации повышается на 9—10%; доброкачественность глюкозы (без пробелки) достигает 99,5—99,75% и она получается бесцветной; максим. зольность равна 0,05%; скорость кристаллизации в первые и вторые сутки увеличивается на 25—30%; вязкость сиропов уменьшается на 10—25%, а насыщ. патоки — на 15%.

**Н. Б.**

**73355.** Определение концентрации растворов глюкозы с помощью рефрактометра. Архипович Н. А., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 27—44

Было проведено исследование с целью уточнения значений коэфф. преломления р-ров глюкозы и разработки таблиц для определения конц-ии этих р-ров с помощью рефрактометра. Описана методика работы и выведены ф-лы зависимости показаний шкалы рефрактометра и конц-ии глюкозы в р-ре. Составлены таблицы этой зависимости в пределах от 0,0 до 34,39 г глюкозы на 100 мл. Даны таблицы перевода показаний рефрактометра в коэфф. преломления и показателей преломления глюкозных р-ров в зависимости от конц-ии (в г/100 мл). Предложена методика определения сухих в-в в продуктах глюкозного произ-ва и чистой глюкозы.

**Н. Б.**

**73356.** Поляриметрическое определение количества глюкозы. Архипович Н. А., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 45—56

Уточнялась зависимость между величиной вращения глюкозы в линейном поляриметре и конц-ией ее р-ра. Исследования велись при бихроматном светофилтре параллельно на 2-х поляриметрах различных систем. Описана методика работы и приведены ее результаты. После математич. обработки последних выведены ф-лы зависимости между поляризацией и конц-ией р-ра глюкозы. Правильность найденной зависимости была проверена экспериментально на известных конц-иях р-ров глюкозы в широком диапазоне (от 1,72 г/100 мл до 31,07 г/100 мл). В этих пределах конц-ий поляриметрич. метод определения по ф-лам не превысил пределов погрешности поляриметра. В результате исследований предложена методика определения чистой глюкозы с полуноормальной навеской в 16,354 г, растворенной в 200 мл воды при 20° и поляризацией в трубке на 400 мм; содержание глюкозы в процентах равно удвоенной поляризации. При анализе высокой точности рекомендуется пользоваться произвольной навеской и точными формулами.

**Н. Б.**

**73357.** Исправления к статье: Чаппел «Вкусовая оценка сахарных растворов» (Errata. Chappel Gweneth M.), J. Sci. Food and Agric., 1953, 4, № 9, 148 (англ.)

К РЖХим, 1954, 28191. В статье стр. 350, 28-я строка вместо 5% и 10% должно быть соответственно 25% и 40%.

**А. П.**

**73358.** Проблемы кристаллизации сахара. Салани (Vedute ed aspetti del problema della cristallizzazione. Salani R.), Ind. saccarif. ital., 1954, 47, № 9-10, 370—375 (итал.)

Обзор. Библ. 31 назв.

**Б. А.**

**73359.** Конференция работников свекловодства в сахарной промышленности стран народной демократии в Праге. Шакин А. Н., Сахарная пром-сть, 1956, № 1, 9—11

Конференция работников свекловодов и сахарной пром-сти СССР и стран народной демократии (Венгрия, Польша, ГДР, Румыния, Болгария, Чехословакия) состоялась 14—19/X 1955 г. Заслушано 27 докладов по вопросам селекции семеноводства, агротехники, механизации работ по посеву, возделывания и хранения сахарной свеклы и 18 докладов по технологии, аппаратуре, автоматизации производственных процессов, контролю произ-ва, очистке сточных вод и др. Для международного сотрудничества в области сахарного произ-ва принят ряд предложений, в том числе регулярная организация конференций, широкий обмен литературой, планами работ и др. Сборник докладов конференции намечено издать в 1956 г.

**Г. Б.**

**73360.** Перспективы развития сахарной промышленности в западных областях Украины. Бальцер И. В., Сахарная пром-сть, 1956, № 2, 5—6

Сообщается о строительстве в 1956—1960 гг. новых сахарных з-дов в западных областях Украины (Львовская, Тернопольская, Черновицкая, Драгобыцкая).

**Г. Б.**

**73361.** О влиянии температуры на скорость кристаллизации сахара. Зеликман И. Ф., Тр. групповых лабор. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти. М., Пищепромиздат, 1955, 127—131

Рассмотрение факторов, обуславливающих влияние т-ры на скорость кристаллизации сахарозы, показало, что в общем случае величиной, характеризующей условия кристаллизации, надлежит считать не избыточное пересыщение  $\alpha=1$ , а избыточную конц-ию (кол-во содержащегося в р-ре избыточного пересыщающего сахара).

**Г. Б.**

**73362. Изучение вопроса о начале переработки сахарной свеклы. Оплатка Г., Сахарная пром-сть, 1955, № 6, 35—38**

На основе данных по динамике роста свеклы и накопления в ней сахара, по суточным потерям сахара при хранении свеклы, полученным в результате специально проведенных опытов, рекомендуется метод расчета для определения начала и темпа копки и переработки свеклы с тем, чтобы получить наибольший выход сахара. Начало переработки свеклы предусматривается на 5—7 дней позже начала копки свеклы, причем в эти дни, равно как и в первые дни произ-ва, темп копки и возки свеклы устанавливаются такими, чтобы обеспечить суточную потребность сахарного з-да в сырье. В дальнейшем копка должна вестись форсированно, чтобы выкопать к установленному сроку всю свеклу. Если свеклы много и потеря сахара при хранении свеклы оказывается большей, чем накопление сахара в свекле при более позднем сроке начала копки, то срок передвигают так, чтобы общее кол-во полученного сахара из свеклы урожая данного года было максимальным. Приводятся ф-лы и методика составления графиков, пользуясь которыми Венгерский н.-и. ин-т сахарной пром-сти проводит работу по определению начала и темпа копки и переработки свеклы.

**Г. Б. 73363. Номограммы и формулы для определения потерь сахара в процессе диффузии. Бурма А. К., Тр. групповых лабор. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, М., Пищепромиздат, 1955, 3—57**

На основе, разработанной Силиным П. М. теории диффузионного процесса извлечения сахара из свекловичной стружки предложена более точная номограмма для подсчета потерь сахара в отходах периодически работающих диффузионных батарей, построенная в зависимости от времени диффундирования; средняя т-ра диффундирования и качество свекловичной стружки учтены при построении номограммы с помощью одного коэфф. Анализ работы диффузионных батарей показал, что при снижении т-ры в хвостовых диффузорах и высокой средней т-ре диффундирования потери сахара в отходах могут быть снижены на 10%; время диффундирования оказывает наиболее сильное влияние на степень обеспечения свекловичной стружки; наиболее экономичными для промышленности являются 14-членные диффузионные батареи; повышение отношения высоты к диаметру диффузора ( $H:D$ ) при постоянной его емкости благоприятно отражается на степени обессахаривания стружки, но при этом возрастает сопротивление в диффузионной батарее. Предложенная методика расчета и конструирования диффузионных аппаратов дает возможность создать рациональную конструкцию диффузоров, обеспечивающую получение высоких технологич. показателей при извлечении сока из свеклы. **Г. Б.**

**73364. Влияние возврата вод на содержание коллоидов в диффузионном соке. Заградский, Ольшенко-Пенткова (Wpływ zawracania wód na zawartość koloidów soku dyfuzyjnym. Zagrodzki Stanisław, Olszenko-Piontkowa Zofia), Gaz. cukrown., 1955, 57, № 12, 226—227 (польск.)**

Проведены сравнительные определения (методом Думаского и Харина и методом Смоленского) содержания коллоидов в диффузионном соке при работе с возвратом и без возврата диффузионных вод. Установлено, что при работе с возвратом переходит в сок меньше коллоидов, чем при работе на чистой воде. Можно считать установленным, что при правильном проведении возврата нет оснований опасаться ухудшения качества диффузионного сока и осложнений в работе диффузии. **Л. III**

**73365. О мацерационно-диффузионном методе работы на диффузионной батарее. Либкинд Л. И., Тр. групповых лабор. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, М., Пищепромиздат, 1955, 58—64**

Проведенные на Елань-Коленовском сахарном з-де сравнительные испытания работы диффузионных батарей по обычному методу работы и мацерационно-диффузионному показали, что в нормальных условиях, характерных для большинства з-дов, обычный метод работы дает лучшие результаты — более высокую производительность (на 3,3%), меньшие потери сахара (на 0,03%), меньшую откачку сока и более доброкачественный диффузионный сок. Мацерационно-диффузионный способ работы на диффузии не может быть рекомендован для использования в пром-сти при нормальном состоянии диффузоров и свеклорезок, обеспечивающих требуемое качество свекловичной стружки. **Г. Б.**

**73366. Развитие и усовершенствование сатурационного процесса. Перк (The development and evolution of the carbonation process. Perk G. M.), S. Afric. Sugar J., 1956, 40, № 1, 51, 53, 55, 57, 59 (англ.)**

Обзор развития процесса дефеко-сатурации в свекло-сахарном и тростниковосахарном произ-ве. Подробно освещены различные модификации сатурационного процесса в тростниковосахарном произ-ве на основе главным образом практики работы з-дов на островах Ява и Тайвань. Библ. 14 назв. **Г. Б.**

**73367. Выбор оптимальной схемы очистки диффузионного сока. Добролюбов Ф. Н., Журавлева З. Д., Тр. групповых лабор. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, М., Пищепромиздат, 1955, 73—102** Опыты по выяснению отдельных факторов, влияющих на процессы очистки и фильтрации при обработке диффузионного сока недогазованным и отсатурированным соком, позволили прийти к выводу, что: 1. Наилучшим методом очистки диффузионного сока является метод возврата на преддефекацию нефилтрованного нормально отсатурированного сока 1-й сатурации в кол-ве 100% с добавлением дефекованного сока или известкового молока в таком кол-ве, чтобы щелочность смеси составляла 0,40—0,55% СаО. 2. Второе место по качеству очистки соков занимает метод, при котором возвращается на преддефекацию 100% недосатурированного нефилтрованного сока 1-й сатурации с добавлением дефекованного сока или известкового молока для доведения щелочности смеси до 0,40—0,55% СаО. 3. Очистка с возвратом на преддефекацию недосатурированного сока с щелочностью 0,50—0,55 СаО менее эффективна, чем указанные способы. 4. Холодная и горячая преддефекация известковым молоком дает худшие результаты, чем по п. 1, 2 и 3. 5. Кол-во нормально отгазованного сока 1-й сатурации, возвращаемое на преддефекацию (без добавления дефекованного сока или СаО) должно быть 500%, что сопряжено со сложностью оборудования. 6. При правильном поведении предварительной дефекации (по п. 1) скорость фильтрации и отстаивания соков увеличивается в 2—3 раза, расход фильтпрессного холста, потери сахара в фильтрпрессной грязи и выход кормовой патоки уменьшаются. **Г. Б.**

**73368. Влияние возврата нефилтрованного сока I сатурации на цветность соков, сиропа и белого сахара. Кохан М. А., Тр. групповых лабор. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, М., Пищепромиздат, 1955, 65—67**

Наблюдения, проведенные на Сумско-Степановском сахарном з-де, показали, что при возврате на предварительную дефекацию 48,8% нефилтрованного нормально отгазованного сока 1-й сатурации скорость фильтрации увеличивается в 3—4 раза, а цветность соков, сиропа и белого сахара уменьшается; расход известки уменьшается на 7%. **Г. Б.**

**73369. Очистка диффузионного сока при переработке дефектной свеклы. Афанасенко С. С., Загородулько А. Я., Тр. групповых лабор. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, М., Пищепромиздат, 1955, 68—72**



Лабораторные опыты очистки диффузионного сока путем преддефекации нефилтрованным соком 1-й сатурации, возвращаемым в кол-ве 70% к весу свеклы, равно как и осуществление преддефекации путем прогрессивного добавления известкового молока или применения перегазованного сока 1-й сатурации показали, что улучшения фильтрационной способности сока не происходит. Очистка диффузионного сока, полученного при переработке подгнившей и подмороженной свеклы с применением предварительной дефекации нефилтрованным соком 1-й сатурации с повышенной щелочностью в кол-ве 200% к весу диффузионного сока, позволила резко улучшить фильтрационную способность сока и перерабатывать дефектную свеклу без заметных осложнений и снижения производительности Мало-Висковского з-да, где проводились опыты. Г. Б.

**73370. Варка утфеля I продукта с «перетяжкой». Афанасенко С. С.,** Тр. групповых лабор. Всес. центр. н.-и. ин-т сахар. пром-сти. М., Пищепромиздат, 1955, 120—122

Заводские исследования варки утфеля 1-й кристаллизации с «перетяжкой» (сгущение до пробы, заводка и выращивание кристаллов на сиропных подкачках до доведения варки в одном вакуум-аппарате до  $\frac{2}{3}$  или  $\frac{3}{4}$  объема аппарата и перетяжка части утфеля массы во 2-й пустой вакуум-аппарат с последующей доваркой утфеля одновременно в двух вакуум-аппаратах) в сопоставлении с обычным методом варки в условиях Мало-Висковского з-да показали, что в 1-м случае получают более крупные кристаллы белого сахара без повышения его цветности и с меньшим содержанием «муки». Фуговка сваренного утфеля протекает быстрее, равно как и высушивание сахара. Варку утфеля с «перетяжкой» рекомендуется применять при необходимости форсирования работы центрифуг. Г. Б.

**73371. Об исследовании процесса кристаллизации утфеля и продукта, сваренного с пониженным содержанием сухих веществ. Ямпольский Н. Я.,** Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 57—62

Заводские опыты по увариванию утфеля 2-го продукта до содержания 90—91% сухих в-в и последующей его кристаллизации в мешалках без разжижения показали, что этот метод дает возможность сократить время варки на 25% и снизить потери сахара в мелассе на 0,1% к весу свеклы по сравнению с ныне принятым способом работы. Г. Б.

**73372. О направлении пропарки вакуум-аппаратов последней кристаллизации. Твердохлебов Л. С., Чибисова О. С.,** Тр. групповых лабораторий Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти. М., Пищепромиздат, 1955, 123—126

Рекомендуется пропарку вакуум-аппаратов 2-й кристаллизации, кол-во которой составляет 1,5—2,0% к весу свеклы, направлять в сборники зеленой патоки в пробочном отделении з-да. Направление этой пропарки в мешалки на сваренный утфель повышает доброкачественность межкристалльной патоки на 0,42 ед., что увеличивает потери сахара в кормовой патоке на 0,03% к весу свеклы. Г. Б.

**73373. Методика определения продолжительности процесса центрифугирования при переменной угловой скорости. Бортовский К. А.,** Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 171—180

Продолжительность процесса центрифугирования зависит от свойств обрабатываемого продукта и обратно пропорциональна квадрату угловой скорости барабана центрифуги. Приводятся аналитич. и графич. методы определения эквивалентной угловой скорости на основе графика изменения угловой скорости барабана во время цикла центрифугирования; определенная величина подставляется в ф-лы для расчета продолжительности центрифугирования. Г. Б.

**73374. Снижение доброкачественности кормовой патоки. Гопак А. К., Загоруйко А. Я.,** Тр. групповых лабор. Всес. н.-и. ин-та сахар. пром-сти. М., Пищепромиздат, 1955, 114—119

При переработке подмороженной и мерзлой свеклы в смеси со свежей на многих з-дах наблюдается повышение доброкачественности кормовой патоки, увеличение выхода и потерь сахара в ней. Проведенные заводские наблюдения и лабор. опыты по выяснению причин повышения потерь сахара в кормовой патоке и нахождению способов снижения доброкачественности патоки, как-то: влияние максим. т-ры на диффузии, кол-ва известки, вводимой на 1-й и 2-й сатурации, способа предварительной дефекации, сульфитации сиропа и сока 2-й сатурации перед выпаркой и способа кристаллизации показали, что в данном случае только два фактора являются эффективными средствами — снижение максим. т-ры на диффузии и осуществление дополнительной кристаллизации зеленой патоки. Для того, чтобы потери сахара на диффузии не были повышенными при снижении макс. т-ры с 79—80° до 71—73°, рекомендуется применять барометрич. воду с т-рой 50—51°; дополнительная кристаллизация зеленой патоки может быть с успехом осуществлена по способу, описанному Святошенко А. В. и Гринфельдом Я. В. (Сахарная пром-сть, 1952, № 3, 40). Г. Б.

**73375. Из опыта переработки тростникового сахара-сырца на белый сахар. Либкинд Л. И.,** Тр. групповых лабор. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти. М., Пищепромиздат, 1955, 184—191

Описана технологич. схема переработки тростникового сахара-сырца, по которой в 1954 г. работал Приморский сахарный з-д. Схема включает следующие процессы: аффинация сахара-сырца, центрифугирование аффинационной массы, дефекация колеровки аффинационного сахара 2% СаО, сатурация СО<sub>2</sub> до щелочности 0,015% СаО, фильтрация через фильтрпрессы и механич. фильтры, сгущение в двухкорпусной выпарке, работа на 3 продукта в продуктовом отделении завода. Г. Б.

**73376. О технологической схеме сахаро-рафинадной промышленности. Зеликман И. Ф.,** Сахарная пром-сть, 1956, № 3, 21—24

Анализ хим.-технич. показателей работы сахаро-рафинадных з-дов, выпускающих пресованный рафинад, показал, что применение технологич. схемы с нулевым рафинадным утфелем приводит к улучшению качества сиропов, уменьшению их цветности и сокращению кол-ва утфеля низкого качества. Г. Б.

**73377. Сахаро-рафинадно-кондитерский комбинат. Иванов С. З., Клименко В. А.,** Сахарная пром-сть, 1956, № 2, 55—56

С целью удешевления стоимости рафинировки сахарного песка за счет использования оттеков рафинадного произ-ва в кондитерском произ-ве, предлагается организация кондитерских цехов при рафинадном з-де или рафинадного цеха на кондитерской фабрике. Г. Б.

**73378. Допустимая длительность хранения отфильтрованного сока дигестии в герметически закупоренной посуде. Обущинский Е. И.,** Тр. групповых лабор. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти. М., Пищепромиздат, 1955, 165—166

Лабораторными опытами установлено, что отфильтрованный сок дигестии при определении содержания сахара в свекле, будучи помещенный в герметически закупоренную колбу, сохраняется в течение 20 суток без изменения содержания сахара. Г. Б.

**73379. Определение влажности сахара по электропроводности. Онанченко Л. И.,** Сахарная пром-сть, 1955, № 6, 6—8

Для определения влажности сахара использован электровлагомер ВП-4, применяемый для определения влажности зерна. Экспериментально составлена кривая

зависимости показаний электровлагомера от влажности сахара, подчиняющаяся уравнению:  $B^2 = A(x - c)$ , где  $B$  — влажность сахара в %,  $x$  — показания шкалы влагомера ВП = 4,  $A$  — некоторый постоянный коэффициент, оказавшийся в опытах автора равным 0,00065 и  $c$  — постоянное число, характеризующее электропроводность навески сухого сахара, спрессованного в электродном устройстве влагомера, равное двум.

**73380. Определение окраски белого сахара фотоколориметром «Визомат».** Жендовская (Oznaczenie zabarwienia białego cukru na fotokolorymetrze «Visomat». Rzewdowska Franciszka, Gaz. cukrown., 1955, 55, № 12, Biul. Gl. Inst. Przem. Roln., 1953, 1, № 1, 47—48 (польск.).

Приведены принцип работы и схема устройства фотоколориметра «Визомат» (произ-во ГДР), а также методика проведения измерений. Даны сравнительные результаты определений окраски белого сахара фотоколориметром «Визомат» и методом Залевского. Результаты совпадают. Точность определения окраски фотоколориметром «Визомат» 0,01° Штаммера. Метод может применяться и в других отраслях промышленности.

S. A. Sommer

**73381. Текучесть как средство контроля кристаллизации утфеля II продукта.** Акиндинов И. Н., Тр. групповых лабор. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, М., Пищепромиздат, 1955, 167—174

Текучесть утфеля, измеряемая кол-вом утфеля в г, которое вытекает через калиброванное отверстие прибора в течение 10 сек., зависит от плотности межкристалльной патоки, процента кристаллов и т-ры. Лабор. опытами установлено, что на изменение текучести утфеля наибольшее влияние оказывает процент сухих в-в в межкристалльной патоке, затем т-ра и, наконец, процент кристаллов; подобраны условия, при которых определение текучести с учетом указанных трех факторов может служить средством контроля кристаллизации утфеля последнего продукта. Дано описание 2 приборов, применявшихся для определения текучести утфеля, в том числе вискозиметра погружения.

Г. Б.

**73382. Контроль качества фуговки утфеля II продукта.** Акиндинов И. Н., Тр. групповых лабор. Всес. Центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, М., Пищепромиздат, 1955, 164

Для оперативного контроля за качеством желтого сахара и качеством работы центрифуг рекомендуется определять цветность колеровки. Зная цветность сока, идущего на приготовление колеровки и определяя цветность колеровки по графикам, составленным автором, можно определить доброкачественность желтого сахара, что осуществляется быстрее, чем непосредственный анализ желтого сахара.

Г. Б.

**73383. Определение воды в мелассе.** Хониг, Сатлер (Determination of water in molasses. Honig Pieter, Sattler Louis), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 688, 92, 93—95 (англ.)

Определение содержания воды в мелассе тростниково-сахарных з-дов различными методами показало, что метод Карла Фишера нельзя рекомендовать для этой цели — этот метод, как правило, дает содержание влаги на 2,5% больше, чем метод высушивания под вакуумом. Хорошие результаты дает метод определения влаги в мелассе с помощью покрывных стекол для микроскопа — навеска патоки в 0,6—1,0 г распределяется на одном стекле и высушивается в течение 8 час. при 65° и вакууме (70 см Hg), при взвешивании после сушки осадок накрывается вторым стеклышком; при наличии в мелассе кристаллов сахара следует брать р-р, разб. 1:1. Г. Б.

**73384. Химическая характеристика коллоидных фракций меласс (патоки) сахарных заводов Киргизии.** Аймухамедова М. Б., Изв. АН КиргССР, 1955, № 1, 29—36

В целях изучения влияния различных компонентов колл. фракций на процессы сахароварения определена коллоидность патоки за 1950—1952 гг. Установлено, что содержание колл. фракций для разных з-дов за разные периоды отбора патоки колеблется в пределах 2,3—7,0% по весу сухих в-в. Зольность колл. фракций, выделенных методом диализа и осаждением спирто-эфирной смесью, резко отличается друг от друга и остается высокой в последнем случае. Абс. состав колл. фракций резко отличается друг от друга; составные части колл. фракций мало отличаются друг от друга. Исключение составляет кремнекислота, содержание которой в золе колл. фракции 21,5—58,3% к весу золи; содержание кремнекислоты в золе колл. фракции, полученной диализом, 8,9—19,5% к весу золи. Предполагается, что основной причиной высокой зольности колл. фракции является высокое содержание кремнекислоты.

М. Р.

**73385. Соотношение между глюкозой и фруктозой в мелассе. Влияние бактериологических и химических факторов.** Карратерс, Олдфилд, Тиг (The relative proportions of glucose and fructose in molasses. Influence of bacteriological and chemical factors. Carruthers A., Oldfield J. F. T., Teague H. J.), Internat. Sugar J., 1955, 57, № 684, 429—432, 433 (англ.)

Раздельное определение глюкозы и фруктозы с помощью хроматографии на бумаге, наряду с определением инвертного сахара с фелинговыми р-рами в мелассе свеклосахарных з-дов Англии, позволили установить, что в условиях процесса дефекации (высокая щелочность) и при выпаривании сока (высокая т-ра) фруктоза быстрее разрушается, чем глюкоза и, следовательно, отношение глюкоза:фруктоза в мелассе должно было бы быть высоким; однако в результате жизнедеятельности микроорганизмов, обнаруженных в диффузионном соке и мелассе, и изученных по их отношению к моносахаридам, это соотношение меняется в одну или другую сторону. Ряд исследованных образцов мелассы показал, что отношение глюкоза:фруктоза колеблется в пределах 1,07—2,65; содержание рафинозы было обнаружено во всех образцах мелассы в кол-ве 0,8—2,5%.

Г. Б.

**73386. О таблицах для подсчета результатов анализов продуктов сахарного производства.** Твердохлебов Л. С., Чибисова О. С., Тр. групповых лабор. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, М., Пищепромиздат, 1955, 175—183

Даны уточненные таблицы для определения содержания: сахара в жоме и в диффузионной воде, известковых солей при титровании мыльным р-ром, сахара в жидкой фильтрпресной гязи в % к весу гязи, сахара в условной кормовой патоке и паточных коэфф., сухих в-в в неразб. патоках универсальным рефрактометром типа РЛУ.

Г. Б.

**73387. Ускоренный метод анализа известняка.** Рабинович И. Б., Сахарная пром-сть, 1956, № 3, 63—64

Описан ускоренный метод анализа известняка предусматривающий определение  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  комплексометрич. и перманганометрич. способом, дающий возможность установить содержание  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в течение 1 часа вместо 7—9 час., требующихся по общепринятому методу.

Г. Б.

**73388. Новый способ непосредственного получения потребительского сахара. Увеличение выхода и улучшение качества сахара, при применении процесса ионной очистки.** (New direct consumption sugar. Increased production and better quality obtained by ion-exchange process.—), Sugar J., 1955, 18, № 3, 31—34, 39—40 (англ.)

Полузаводские опыты получения сахара из тростни-

ковосахарных соков, дополнительно очищ. ионитами, показали, что выход сахара увеличивается на 0,9% к весу тростника и качество его вполне удовлетворяет требованиям рынка. Ионитная очистка дает возможность без дополнительной перекристаллизации получать на тростниковосахарном з-де продажный сахар, вместо выпуска сахара-сырца и последующей его рафинировки, как это практикуется при обычной схеме очистки соков. В полувзаводских опытах пользовались тремя реакторами, через которые последовательно пропускали сок с т-рой 32—35°. В первый реактор был помещен высокоосновной анионит (IRA-410); во второй — слабокислотный катионит (JRC-50) и в третьем реакторе находилась смесь слабоосновного и сильноосновного (JRA-410 и A-2) анионита. Сок после каждого реактора имел pH 12,0, 4,0 и 10,0. После третьего реактора сок направляли на выпарную станцию и дальше на уваривание. Опыты показали, что из такого сахара получают кондитерские изделия (карамель, конфеты, желе) хорошего качества. Г. Б.

**73389. О количестве утфеля последнего продукта. Эллиотт** (Manipulation of low grade massecuites. Elliott Raymond), Sugar, 1955, 50, № 12, 46, 48 (англ.)

В 6 таблицах собраны результаты расчета кол-ва утфеля последнего продукта и мелассы в тростниковосахарном произ-ве в зависимости от доброкачественности сиропа, утфеля и мелассы; приведены также данные о кол-ве несахаристых в-в, возвращаемых на переработку с колеровками. Г. Б.

**73390. Центробежные сепараторы для сгущения сока I сатурации. Замбровский В. А., Мовлик И. Е., Сабурдо Г. А., Сахарная пром-сть, 1956, № 1, 14—16**

Заводские испытания центробежных сепараторов, предназначенных для замены отстойников при вакуум-фильтрах, показали, что такие сепараторы достаточно хорошо разделяют нефильтрованный сатурационный сок на сгущенную суспензию и осветленный сок. При наличии в сепараторе четырех соел с сечением 1,7—1,8 мм сгущенная суспензия имеет конц-ию 1,11—1,12 или 27—29% сухих в-в по Бриксу; осветленный сок содержит несколько большее кол-во мути, по сравнению с декантатом из отстойников. В то же время при длинной конструкции сепараторов они еще не могут конкурировать по производительности, качеству фильтрации, затрате труда и расходу электроэнергии с отстойниками. Г. Б.

**73391. Борьба с соевыми отложениями в технологическом оборудовании. Матула М. А., Сахарная пром-сть, 1956, № 3, 47—48**

Для ускорения очистки рам и плит фильтрпрессов, ящиков механических фильтров, котлов дефекоустраци: мерников и мешалок известкового молока и др. от отложений осадка рекомендуется внутреннюю поверхность такой технологич. аппаратуры, не имеющей поверхности нагрева, смазывать мазью, имеющей состав (в %): машинное масло 10, олифа 20,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2,0, солидол 35 и графит 15. Г. Б.

**73392. Очистка поверхности нагрева выпарных аппаратов и нагревателей (решоферов). Гопак А. К., Загорюлько А. Я., Тр. групповых лаб. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти. М., Пищепромиздат, 1955, 111—113**

Для удаления инкрустаций с поверхности нагрева выпарки хим. путем рекомендуется выварку производить водн. р-ром, содержащим 1,0—2,0%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,0%  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  и 1,0—2,6% NaOH; для решоферов, накупив в которых содержится белковые осадки, может быть применен такой же состав р-ра, кипячение которого в аппарате производится в течение 16 час. (как и для выпар-

ки); после спуска р-ра и промывки аппарата в нем кипятят 2 часа 1%-ный р-р HCl. Г. Б.

**73393. Состав накипи на аппаратуре Ново-Троицкого сахарного завода в производство 1952/53 г. Дюронов Ф. М., Герасимова А., Тр. групповых лаб. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти. М., Пищепромиздат, 1955, 103—110**

Изучение хим. состава накипи в диффузорах, решоферах, сатурационных котлах, выпарных и вакуум-аппаратах и конденсаторе показало, что отдельные соединения, образующие накипь, вносятся со свеклой (азотистые и пектиновые в-ва,  $\text{C}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_2$ ), с технич. водой ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), с известняком ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ). Кроме того, в процессе произ-ва образуются  $\text{C}_2\text{O}_3$ , а  $\text{CuO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  появляются в накипи за счет растворения меди и железа аппаратуры в соках. Г. Б.

**73394. Применение ионитов в сахарной промышленности. Бенин Г. С. В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов. М., АН СССР, 1955, 148—155**

Исследования по применению ионитов в свеклосахарном произ-ве для очистки непосредственно диффузионного сока, этого же сока предварительно подкисленного или усредненного  $\text{CaO}$  (преддефекованный сок) и сока 2-й сатурации показали, что при современных техниках фильтрации и качестве ионитов (эспатиты) наиболее эффективно подвергать очистке ионитами сок 2-й сатурации по схеме: катионит-анионит. Дается описание схемы и график работы заводской установки, позволяющей пропускать за один цикл (в течение 4 час.) ~ 100 м<sup>3</sup> сока; повышение доброкачественности при этом составляет 4,4 ед., при эффекте удаления зольных элементов 76,6%, азотистых в-в 41,6% и красящих в-в 100%. Для дополнительного получения 1 кг сахара расход серной к-ты для регенерации катионита составляет 0,5 кг и аммиачной воды (в пересчете на 100%  $\text{NH}_3$ ) 0,25 кг для регенерации анионита. Подчеркивается, что анионит марки эспатит ТМ из-за небольшой емкости поглощения не дает возможности очищать весь сок, получаемый на свеклосахарном з-де, и изыскание новых кислотоёмких марок анионитов для сахарного произ-ва остается важнейшей проблемой в деле использования ионитов, как средство снижения потерь сахара в кормовой патоке. Г. Б.

**73395. Применение ионитов для очистки сахарных растворов в гидролизной промышленности. Любин Б. О. В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов. М., АН СССР, 1955, 141—147**

Очистка сахарных р-ров, полученных в результате гидролиза полисахаридов, входящих в состав клеточных стенок древесины и отходов с. х., может быть произведена с помощью ионитов. Опыты показали, что обработка гидролизных сахарных р-ров и пентозных гидролизатов ионитами давала возможность получать кристаллич. глюкозу и кристаллич. ксилузу. Из исследованных марок катионитов — вифатиты К, KS, Р, С и Д — эспатит-1 лучшей маркой по динамич. обменной емкости оказалась марка эспатит-1. Анионит марки ТМ ввиду малой емкости поглощения не удовлетворяет требованиям очистки пентозных р-ров; кроме того, было выяснено, что при промывке водой анионита ТМ поглощенная к-та полностью вымывается. Удовлетворительные результаты при очистке глюкозного р-ра дает схема анионит-катионит-анионит, при применении которой доброкачественность р-ра повышалась до 91—92 ед. При очистке пентозного гидролизата оказалось полезным пропускать последовательно р-р через две колонки с анионитом. Г. Б.

**73396. Исправление к статье: Бикслер, Хайнс Мак-Ги, Шертер «Декстран» (Correction. Bixler Gordon H., Hines G. E., McGhee R. M., Shurt**



ter R. A.), *Industr. and Engng Chem.*, 1953, 45, № 6, 1377; № 11, 2544 (англ.)  
К РЖХим, 1954, 19232.

73397. К вопросу об использовании послеуборочных остатков хлопчатника. Аветисян А. Д., Суджян В. С., Изв. АН АрмССР, Биол. и с.-х. н., 1956, 9, № 2, 73—78

В целях рационального использования кустов хлопчатника исследован их хим. состав; методика исследований описана. Стебли хлопчатника содержат 12—17% углеводов и в том числе крахмала 8,4—13,1%. При выделении крахмала обычными механич. методами, осаждению его мешают присутствующие колл. в-ва. Отделение углеводов возможно после осахаривания крахмала диастазом солода, причем присутствующие дубильные в-ва (в стебле  $\leq 0,31\%$ ) не тормозят деятельность амилазы. Это дает возможность использовать остатки хлопчатника для выработки спирта или патоки; показано, что остатки с 1 га посева могут дать от 266 до 320 кг сахара (в пересчете на глюкозу). Остающиеся после извлечения углеводов целлюлоза может быть брикетирована и использована в качестве топлива. Возможно использование остатков хлопчатника как корма в особенности после механич. и хим. обработки, принятой для соломы зерновых культур (размол, щел. обработка). Содержание водорастворимых органич. в-в в остатках хлопчатника 26—37%. Н. Б.

73398. Оболочки крахмальных зерен и их значение в определении свойств крахмала. Княгиничев М. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, 12, 9—39

Разработана и описана методика выделения и очистки препаратов крахмала и оболочек крахмальных зерен (последнее при помощи 30% р-ра салицилата Na). Дан метод колич. определения оболочек в крахмальных зернах с указанием содержания последних в различных крахмалах. Установлено, что воскоподобные крахмалы не содержат крахмального в-ва и состоят из в-ва оболочки (до 99,2%). Исследованы свойства оболочек и крахмалистого в-ва, вязкость крахмала с разрушенной оболочкой в водн. и щел. р-рах, удельное вращение и гидролиземость амилолитич. ферментами. Особо рассмотрены свойства мелких и крупных зерен крахмала. Автор считает доказанным реальное существование оболочек у крахмальных зерен и объясняет главные свойства крахмала структурой, состоянием и величиной поверхности этих оболочек. Однако некоторые свойства (скорость расщепления клейстеризованного крахмала  $\beta$ -амилазой, удельное вращение) от состояния оболочек не зависят. Н. Б.

73399. Последние достижения в химии крахмала и в крахмальной промышленности. I и II. Дакс (Recent advances in starch chemistry and manufacture. I, II. Dux Eric F. W.), *Food Manufacture*, 1955, 30, № 12, 492—498; 1956, 31, № 1, 9—12 (англ.)

I. Изложены современные воззрения на хим. строение молекулы крахмала, амилозы и амилопектина. Спец. раздел посвящен ферментам и их воздействию на компоненты крахмала. По произ-ву картофельного К описаны и проиллюстрированы принципы работы роторных сит, обеспечивающих конечную плотность крахмального молока до 3° Вё, центробежные сепараторы Де-Лавалья, очищающие крахмал и гущающие его суспензии до плотности в 23° Вё и гидроциклоны различных назначений. По произ-ву патоки и глюкозы даны иллюстрации, технологич. схема и основные параметры непрерывнодействующей установки Кройера; последняя значительно снижает удельный расход пара (до 0,4 кг на 1 кг готовой патоки); процесс гидролиза на ней длится всего 4 мин. при 150°. Нейтр-ция сиропа ведется непрерывно и автоматически. Метод Кройера обеспечивает высокое качество продукции, не дает окрашенной патоки, а при

произ-ве глюкозы кристаллизация ее идет быстрее, чем при автоклавном способе работы.

II. Описаны методы анализа крахмалопродуктов (хроматография) и их применение в некоторых пищевых отраслях (нечерствеющий хлеб, пудинги и т. п.) Н. Б.

73400. Удельное вращение крахмала в растворах соляной кислоты и салицилата натрия. Новоселова Л. И., Сб. работ студ. науч. о-ва. Ленингр. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1956, № 1, 70—73

Исследовалось изменение уд. вращения крахмала (К) в р-рах HCl и салицилата Na. Описана методика экспериментов и приведены их результаты. Изучались К картофельный, кукурузный, ржаной, ячменный и гороховый как нативные, так и с разрушенной внешней оболочкой. В результате исследований установлено, что разрушение оболочек зерен К не вызывает резкого изменения уд. вращения в р-ре HCl. Такой же К в р-ре салицилата Na снижает уд. вращение для всех видов К, кроме горохового, приближается к величине 138°, характерной для мальтозы. Уд. вращение К гороха во всех случаях получалось более низким сравнительно с другими К, что пока не находит объяснения и требует дополнительного исследования. Н. Б.

73401. Свойства мелких и крупных крахмальных зерен картофеля. Ляпунова Г. М., Новоселова Л. И., Сб. работ студ. науч. о-ва. Ленингр. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1956, № 1, 60—63

Исследованы физ. и хим. свойства крупных и мелких зерен нативного картофельного крахмала (К), выделенных путем отмучивания. В обеих изолированных фракциях К определялись содержание оболочек и крахмалистого в-ва (по М. И. Княгиничеву), удельное вращение (по Кизелю), устойчивость к солодовой амилазе и вязкость клейстера (в вискозиметре Оствальда). Исследованиями установлено, что содержание оболочек у мелких зерен К заметно выше (91,1%), чем у крупных (85,5%), а удельное вращение у последних выше (163,3° против 156,6°). Устойчивость к солодовой амилазе (гидролиземость) практически у обеих фракций одинакова (62,1% и 62,4%), в то время как предел расщепления К  $\beta$ -амилазой у крупных зерен выше (64%), чем у мелких (55,5%). Относительная вязкость клейстера мелких зерен К заметно выше (3,19), чем у крупных (2,55). Особенности крупных и мелких зерен К авторы объясняют различным содержанием оболочек и разными свойствами последних. Н. Б.

73402. Экспериментальный влажный помол сорго. Андерсон (Experimental wet milling of grain sorghum grits. Anderson Roy A.), *Trans. Amer. Assoc. Cereal Chemists*, 1955, № 3, 241—248 (англ.)

Описывается видоизмененная технологич. схема влажного помола сорго и оптим. условия получения из него крахмала. Р. Т.

73403. Использование отходов крахмало-глюкозной промышленности. Нитов А. С. (Оползотворяване на отпадъците от нишестено-глюкозната индустрия. Нитов А. С.), *Лека промишленост*, 1955, № 8, 38—39 (болг.)

При переработке кукурузы в крахмал и глюкозу, наряду с этими основными продуктами, получается ряд весьма ценных отходов, использование которых делает произ-во рентабельным. По весу сухой переработанной кукурузы может быть получено крупной и мелкой мезги 10,4%, глютена 10,65%, экстракта 7,4% и зародыша 7,15%. Последний при переработке на масло дает жмых, используемый в качестве корма. Наиболее ценными отходами являются глютен и экстракт вследствие высокого содержания в них белковых в-в. Филтър-прессная грязь, получающаяся при выработке глюкозы и богатая белками (22%), углеводами (20%) и жирами (20%), должна присоединяться к кормам. Отмечается,

что в последнее время в ГДР зародыш используется в качестве исходного сырья для произ-ва искусств. яйца. Мезга, содержащая целлюлозу, после кислотного гидролиза может быть переработана в глюкозу и спирт. Кукурузо-крахмальные з-ды Болгарии еще не используют полностью все эти отходы. З-ды не эксплуатируют имеющиеся сепараторы и теряют 0,6—1,0% выхода крахмала, снижая рентабельность производства. Н. Б.

**73404. Переработка кукурузы на крахмал и патоку.** Дундич Г., Промысл. кооперация, 1956, № 2, 21—22

Описана схема и приведены основные технологич. показатели малого кукурузо-крахмало-паточного з-да в г. Запорожье, работающего по упрощенной схеме. На выработку 1 т патоки з-д расходует 1,92 т сухой кукурузы и кроме того получает 2 т кормов (жидких) для откорма свиней. Патока отвечает требованиям ГОСТа. Н. Б.

**73405. Качество пшеничного крахмала.** Хёнш (The quality of wheat starch. Hönisch W. M.), Stärke, 1956, 8, № 1, 4—6 (англ.; рез. нем.)

Качественные признаки крахмала и его сортовой состав в основном определяются применяемыми методами произ-ва. Особенно важным является быстрое и полное удаление из крахмальных суспензий растворимых белковых в-в. Для ситования пшеничного крахмального молока рекомендуется применение шелковой сетки №№ 17 и 20 с целью удаления всех конгломератов мезги, загрязнений, пектина и гемцеллюлозы. Крахмальные сходы, содержащие значительные кол-ва этих примесей, могут быть очищены на центрифугах Штаркоза или на сепараторах Меркс. Этими приемами можно получить крахмал с содержанием белка 0,34% и лишь со следами мезги, что позволяет отнести его к 1-му сорту. Указано, что при произ-ве пшеничного крахмала в Австралии получается продукт одного сорта, по качеству не уступающий крахмалам американским и немецким, что и иллюстрируется анализами крахмала 5 з-дов. Это объясняется применением в произ-ве сепараторов Штаркоза и др. Выход крахмала на з-дах достигает 58—65% по весу муки в зависимости от ее крахмалистости. Новые методы произ-ва позволяют извлечь из муки 100% вымываемого крахмала и в виде одного, первого сорта. Н. Б.

**73406. Крахмал тапиока, его получение и применение.** Козак (Die Tapiokastärke, ihre Gewinnung und Verwendung. Kosack H.), Stärke, 1956, 8, № 2, 37—39 (нем.)

Тапиока (Т) (маниока), играющее большую роль в произ-ве крахмала в США, содержит в корнях 0,01—0,04% ядовитого гликозида Линамарина, который образует цианистую к-ту, удаляемую при выработке крахмала. Хранение корней Т возможно только в сухом виде. Сушка Т является первичной операцией его переработки. Приведена сравнительная таблица хим. состава Т и картофеля. Для выделения крахмала из клеток Т применяются 2 метода — биохимич. и механич., которые и описаны. Отделение крахмала производится на ситовых аппаратах. Крахмал затем осаждается и обезвоживается на центрифугах до 40 % влажности, после чего высушивается до 14% влаги (часто с предварительным хим. обесцвечиванием) и размалывается. Кратко описана аппаратура для произ-ва крахмала Т. Из Т можно вырбатывать спирт путем осахаривания крахмала в автоклаве  $H_2SO_4$  и сбраживания нейтрализованного гидролизата. Спирт может быть затем переработан в уксус. Выход крахмала составляет 20% по весу корней. Н. Б.

**73407. О некоторых свойствах гомогенизированного крахмала.** Рамаседер (A homogenizált keményítő néhány tulajdonságáról. Ramaszeder Károly), Magyar Kém. folyóirat, 1956, 62, № 3, 79—82 (венг.; рез. нем.)

Физ. и хим. свойства крахмала (К) в значительной мере зависят от метода получения или приготовления. Описываются свойства К клейстеров, заваренных и гомогенизированных. Характерным для таких К является степень дисперсии, вид отдельных частиц и распределение их в пространстве. Эти свойства зависят от методов приготовления. Описаны опыты по определению прочности пленок К на разрыв, в результате чего установлена связь этой прочности с величиной части К. Приведены данные по сидментации кипяченных и гомогенизированных К. Н. Б.

**73408. Извлечение крахмала из мезги тапиока.** Субрахманьян, Нараяна-Рао, Рам-Рао, Сваминатхан (Recovery of starch from tapioca fibre. Subrahmanyam V., Narayana Rao M., Rama Rao G., Swaminathan M.), Bull. Centr. Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1956, 5, № 4, 80—81 (англ.)

В мезге тапиока при выработке крахмала (К) остается 56,2% его (по сухому в-ву). Для частичного извлечения К мезга высушивается. тонко размалывается и разводится в воде в суспензию с 4—5% сухих в-в с добавкой 0,05% бисульфита Na. К выделяется на желобах и высушивается при 40—45°. Его получается ~25% по весу мезги. Готовый продукт содержит воды 11,5%, К 86,5%, золы 0,3% и азота 0,02%. Он пригоден для приготовления саго и других крахмалопродуктов. Н. Б.

**73409. О влиянии соляной кислоты на гидролитическое расщепление крахмала и крахмалистых сырых материалов в связи с количественным определением крахмала.** Крайчинович, Джюкич-Нованович (Über den Einfluß der Salzsäure auf den hydrolytischen Abbau von Stärke und Stärkerohstoffen im Zusammenhang mit der quantitativen Bestimmung der Stärke. Krajcinović M., Djukić-Jovanović J.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1956, 103, № 5, 350—355 (нем.)

Для установления точности определения содержания крахмала (К) в готовом продукте, кукурузе и кукурузной мезге проведены сравнительные анализы этих продуктов по методам Линтнера, Эверса и кислотного гидролиза. Конция HCl при гидролизе бралась в 8,2 и 1%. Анализ К этими тремя методами показал, что метод кислотного гидролиза всегда дает заниженные результаты и тем с большей разницей, чем ниже конция к-ты (на 2,0—8%). Показано, что эта разница обуславливается тем, что часть К в указанных пределах не гидролизуеться нацело и образует декстрины. При анализах кукурузы тремя методами установлено, что кислотный метод дает повышенное содержание К на 1,3% (при 8% конц-ии HCl) за счет гидролиза имеющихся пентозанов и целлюлозы, дающих редуцирующие продукты. При анализе мезги с высоким содержанием целлюлозы (13,08%), и пентозанов (22,2%) такая разница в определении К становится еще большей и достигает 18,4% (при 8%-ной конц-ии к-ты). Авторы приходят к заключению, что метод определения К кислотным гидролизом для кукурузы и мезги непригоден, так как дает большие расхождения со стандартными методами Линтнера и Эверса. Н. Б.

**73410. К анализу крахмальных паток.** Линдеман (Zur Analytik von Stärkesirupen. Lindemann E. R.), Stärke, 1956, 8, № 1, 1—4 (нем.; рез. англ.)

В целях оценки качества патоки опубликованы улучшенные методы анализа ее на содержание протеина и продуктов его разложения (комбинированным методом по Кьельдалю и колориметрич. для определения аммиака с реактивом Неслера). Описана методика работы и даны расчетные ф-лы и таблица. Установлено, что содержание белка в патоке колеблется в пределах 0,01—0,07%. Для определения Cu и Fe выбран метод Нәппи (применяемый для молочных продуктов) с мокрым озолением,

который подробно и описан. Установлено содержание в 1 кг патоки  $\text{Cu}$  0—5 мг и  $\text{Fe}$  0—3 мг. Н. Б.

**73411. Пектин: выяснение строения молекулы пектина при помощи сухого измельчения.** Лампигт, Мани, Джадж (Pectin: Evidence of molecular constitution from dry grinding experiments. Lampitt L. H., Money R. W., Judge B. E.), *Chemistry and Industry*, 1954, № 36, 1113 (англ.)

Описаны результаты измельчения в шаровой мельнице цитрусового пектина в течение 8000 час. После размалывания в течение 2000 час. пектин не осаждался 70%-ным спиртом, а после 5000 час. 70%-ным водн. р-ром ацетона. При анализе измельченного пектина Са-пектатный метод давал заниженные результаты благодаря повышенной растворимости Са-соли измельченного материала. Истинная вязкость падала с 3,84 для неизмельченного пектина до 0,12 после 7000 час. измельчения. Дальнейшее измельчение в течение 1000 час. незначительно снижало вязкость (на 0,10), размалывание вызывало значительное разрушение молекул пектина и снижение мол. веса. Результаты опытов подтверждают предположение, что основная цепь молекулы пектина сравнительно коротка и эти цепи связаны между собой водородными или подобными им связями, разрушаемыми при размалывании, а восстанавливающие концевые группы остаются свободными для р-ции. В процессе измельчения степень метоксилирования снижалась до ~50% исходной величины. Г. Н.

**73412. Разжижение засахарившегося меда.** Джонсон (Liquefying granulated honey. Johnson L. H.), *New Zealand J. Agric.*, 1953, 86, № 3, 199—200 (англ.)  
Описано два способа превращения засахарившегося меда в жидкое состояние (паром и горячей водой) при  $t$ -ре  $\leq 71^\circ$ . А. Е.

**73413 П. Некристаллизующийся кукурузный сахар и процесс его производства.** Клиленд, Мейер (Non-crystallizing corn sugar and process of making the same. Cleland James E., Meyer Alvin L.), *[Union Starch and Refining Co.]* Канад. пат. 511284, 22.03.55

Некристаллизующийся жидкий кукурузный сахар готовится из 70—100% декстрозы путем доведения ее р-ра до рН 0,5—4,5 и нагревания до 93—150°. Нагрев продолжается до тех пор, пока, по крайней мере, 5% редуцирующих сахаров не превратятся в нередуцирующий задерживающий кристаллизацию комплекс. По окончании процесса продукт нейтрализуется до рН 4,2—5,0. Н. Б.

**73414 П. Способ получения сахара.** Шмидт (Verfahren zur Gewinnung von Zucker. Schmidt Wolfgang) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 932480, 29.09.55

Способ получения сахара посредством экстрагирования твердых содержащих сахар в-в (свекловичной стружки, измельченного сахарного тростника и т. п.) аммиачным р-ром органич. жидкости (лучше всего метанола), мало или совсем не растворяющей сахара, состоит в том, что экстракцию проводят при повышенном давлении (1—5 ат) и желативно также при повышенной  $t$ -ре (~10—60°), после чего, снижая давление, освобождают аммиак и отделяют сахар. Подвергаемые экстракции сахаросодержащие в-ва поступают в экстракционный сосуд вместе с органич. жидкостью, аммиак вводят отдельно. Освобождающийся при снижении давления аммиак и органич. жидкость по отделении от нее сахара снова возвращают в экстракционный сосуд. Сахаросодержащий материал непрерывно поступает вместе с экстрагирующей жидкостью в экстракционный сосуд, после экстракции непрерывно из него удаляется. Л. III.

**73415 П. Тепловая модификация декстрана.** Вулф, Уотсон, Рист (Thermal modification of dextran. Wolff Ivan A., Watson Paul R., Rist Carl E.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США, 2719147, 27.09.55

Метод состоит в нагревании декстрана при факт. отсутствии влаги до  $t$ -ры 180—210° в течение от 1 до 8 час. Этим достигается молекулярное расщепление молекулы декстрана. Н. Б.

**73416 П. Производство крахмала и побочных продуктов из картофеля, корней маниока и др.** (Verfahren zur Herstellung von Stärke und Nebenprodukten aus Rohstoffen wie Kartoffeln und Maniokawurzeln) [Stamicarbon N. V.]. Австр. пат. 180914, 25.01.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4723 (нем.)]

Измельченное сырье с добавкой воды и дезинфицирующих средств, после ситования или разбавления водой, подвергается многоступенчатому разделению. Выделяющаяся на одной ступени тяжелая фракция вновь разделяется на следующей ступени. Легкая фракция через одну ступень возвращается на предыдущую. С последней ступени сходит суспензия очищ. крахмала с добавкой свежей воды. Измельчение сырья производится один раз до размеров частиц не более 0,17 мм. Кол-во применяемой воды миним., что обеспечивает содержание растворимого белка в суспензии, подаваемой на 1-ю ступень разделения  $\geq 25\%$  от общего его кол-ва в исходном сырье. Н. Б.

**73417 П. Извлечение крахмала.** Ферри (Starch recovery. Ferrin Harold) [General Mills, Ins.]. Канад. пат. 509944, 8.02.55

Извлечение пшеничного крахмала из мельничного крахмального молока, содержащего небольшие примеси глютена (белка), осуществляется на центробежных сепараторах (ЦС) в 3 ступени. Молоко направляется на первый ЦС, нижний сход с которого уплотняется до 16—19° Ве' и практически содержит весь крахмал мельничного молока. Он разбавляется до плотности 9—13° Ве' и направляется на второй ЦС, с которого чистый крахмал в нижнем сходе уплотняется до 17—21° Ве'. Верхние сходы с обоих ЦС, содержащие клетчатку и крахмал, направляются на третий ЦС, нижний сход которого содержит 15—20% взвешенных сухих в-в. Дана схема процесса. Н. Б.

**73418 П. Метод получения водорастворимых производных крахмала** (Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Stärke-Derivaten) [Sichel-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 921440, 16.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4982 (нем.)]

Водорастворимые производные крахмала получают путем воздействия на крахмал или продукты его модификации галондопроизводных жирных к-т в присутствии щелочей. Образующиеся продукты р-ции высушиваются и, после измельчения, экстрагируются органич. р-рителями, способными смешиваться с водой. Н. Б.

**73419 П. Извлечение растворимого крахмала.** Смит, Хейс (Recovery of soluble starch. Smith Clifford E., Hayes Lester P.) [A. E. Stanley Manufacturing Co.]. Пат. США 2725313, 29.11.55

Растворимый крахмал, остающийся в сточных водах при его произ-ве, извлекается путем добавления в эти воды при  $t$ -ре  $< 50^\circ$  соединения окиси или гидроокиси Са. Последние добавляются в кол-ве, достаточном для осаждения растворимого крахмала. Перемешивание смеси продолжается  $\geq 10$  мин., после чего осадок отделяется. Н. Б.

**73420 П. Крахмалистый пищевой продукт.** Коммон, Кемпбелл (Starch composition. Common James L., Campbell Harold A.) [General Foods Corp.]. Канад. пат. 515982, 23.08.55



Сухая смесь тонкоизмельченных пищевых материалов, дающая при варке с водой желе, состоящая в основном из крахмала, как гелирующего ингредиента, сахара, отдушки и к-ты (адипиновой, фумаровой). Крахмал и к-та находятся в соотношении от 10:1 до 35:1 к. по весу.

**73421 П.** Фракционирование сульфата альгиновой кислоты. Олбери (Fractionation of alginic acid sulfate. Alburn Harvey E.) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2727889, 20.12.55

Патентуется способ избирательного осаждения частично деполимеризованных сульфатов альгиновой к-ты в виде фракций, обладающих различным мол. весом. В качестве осадителя применяют нейтральную смешивающуюся с водой органич. жидкость, содержащую кислород в соединении не эфирного типа, не растворяющую сульфатов альгиновой кислоты.

**73422 П.** Процесс производства кленового сиропа. Эскью, Клаффи (Process for making maple sirup. Eskew Roderick K., Claffey Joseph B.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2718469, 20.09.55

Сок быстро пропускают через внешний одноходовый трубчатый подогреватель и затем выдерживают его при т-ре, не превышающей точки кипения сиропа при атмосферном давлении в течение времени, необходимого для получения требуемого цвета и запаха сиропа. Поступление тепла в подогреватель контролируется таким образом, чтобы в результате однократного прохождения через подогреватель сок был сконцентрирован до требуемой плотности сиропа.

См. также: Окисление сахаров 73247. Моносахариды 71181, 73034. Сахарное произ-во: меласса 73429, коррозия аппаратуры 73732. Анализ сахаров 20729Бх, 20730Бх, 20731Бх, 20756Бх; Крахмал 71359, 73633; 21136Бх, 21141Бх. Углеводы водорослей 21116Бх

## БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

**73423.** Опыты применения препаратов серебра для обеззараживания сахаросодержащих жидкостей. Кучер (Versuche über den Gebrauch von Silberungsmitteln zur Keimfreimachung zuckerhaltiger Flüssigkeiten. Kutscher U.), Wiss. Beilage «Braueri», 1955, 8, № 8, 95—97 (нем.)

Изучено действие разных препаратов серебра на бактерии, дрожжи и плесени, встречающиеся в безалкогольных напитках, с использованием натуральных и синтетич. сред разного состава. Установлено, что упомянутые препараты мало эффективны в применении к безалкогольным напиткам.

**73424.** Влияние температуры на рост дрожжей, их брожение и на количество воды в дрожжах. Уайт (Influence of temperature on yeast growth and fermentation and on yeast cell water relations. White John), Amer. Brewer, 1955, 88, № 4, 41—45 (англ.)

Установлены и математически представлены изменения величин роста дрожжей, коэфф. брожения и общего использования сахара [соответственно  $r$ ,  $S$  и  $(S + 0,476 r)$ ] в зависимости от т-ры брожения. Проведенные опыты показали, что при повышении т-ры роста содержание воды в дрожжевых культурах уменьшается. Приводятся данные о кол-ве стандартной дрожжевой массы, эквивалентной 100 г сухих в-в, полученных при разных т-рах.

**73425.** Обогащение дрожжей эргостерином. Малановская (Wzbogacanie drożdży w ergosterol. Małanowska Janina), Przem. rolny i spożywczy, 1956, 10, № 4, 179—180 (польск.)

Исследовалось содержание эргостерина ( $I$ ),  $N_2$  и  $P_2O_5$

в пекарских дрожжах при выращивании их на патоке, конц-ии: 6—8% — генерация 1; 1, 8—2,5% — генерация 2; 1—1, 2% — генерация 3. Дрожжи генерации 3 сильнее прочих продувались воздухом. Определение 1 произв. колориметрич. способом с применением фотометра Пульфриха. Установлено, что содержание 1 наиболее низкое в дрожжах генерации 1 и наиболее высокое в дрожжах генерации 3. Отсутствует взаимосвязь между показателями содержания 1,  $N_2$  и  $P_2O_5$  в дрожжах. Дрожжи *Torula utilis* содержат, заметно меньше 1, чем *Saccharomyces cerevisiae*.

**73426.** Производство спирта двух местных сортов земляной груши (*Helianthus tuberosus*). Хановер, Трембский (Wydatność alkoholu z dwóch krajowych odmian topinamburu. Hanover P., Trębski L.), Roczn. nauk rolniczych, 1955, A71, № 2, 324—330 (польск.)

Исследован выход спирта из клубней 2 видов земляной груши (выкопанных осенью и весной), также без проведения предварительного гидролиза. Установлено, что выход спирта из 100 кг клубней составляет: для белого сорта 9,4 л, для фиолетового сорта 10,5 л. Клубни, выкопанные весной, пригодны для получения спирта без предварительного гидролиза, при этом выход спирта из белого сорта не меняется, из фиолетового сорта уменьшается на 12%.

**73427.** Качественная оценка сортов картофеля для спиртовой промышленности. Копал (Odrůdy brambor podle složení. Kopál Stanislav), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 3, 55—59 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Приведены качественные показатели по 12 чехословацким сортам картофеля урожая 1955 г. и средние за 1951—1954 гг. по содержанию общих сухих в-в, крахмала, зольности, витамина С и соли, а также данные по величине урожая. Дана оценка сортов картофеля в качестве сырья для произ-ва спирта.

**73428.** Способ совместной переработки картофеля и кормовой патоки на спирт при кислотном осахаривании крахмала. Литвак И. М., Тр. Киевск. техн. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 86—88

Рекомендуется нейтрализовать избыточную кислотность среды, при кислотном гидролизе крахмала картофеля, добавлением патоки. Это мероприятие позволяет рационально использовать значительное кол-во к-ты, затраченное на гидролиз крахмалистого сырья. Установлено, что кол-во патоки, необходимое для нейтрализации гидролизата при совместной переработке на спирт по предлагаемой схеме, составит: 7,2—11,6% по весу картофеля и около 20% по весу зерновых культур.

**73429.** Результаты исследований мелассы, предназначенной для броидильной промышленности. Сочинский (Dotychczasowe wyniki badań melasów dostarczonych do przemysłu fermentacyjnego. Soczyński Stanisław), Gaz. cukrown., 1955, 57, № 12, 228—230 (польск.)

Химическому и микробиологич. обследованию подвергнуто 55 образцов мелассы, предназначенной для броидильной пром-сти. Определяли: цвет, pH, Бр., доброкачественность, а также процентное содержание сахарозы, инвертированного сахара, летучих к-т, коллоидов,  $SO_2$  и азота. Установлено, что меласса с высоким содержанием коллоидов, летучих к-т и азотистых бактерий непригодна для применения в броидильной пром-сти.

**73430.** Летучие карбоновые кислоты мелассы и их ингибирующее влияние на процесс брожения. Дирссен, Холтегор, Еисен, Росен (Volatile carboxylic acids in molasses and their inhibitory action on fermentation. Dierssen G. A., Holtegaard K., Jensen Borge, Rosen Knut), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 686, 35—39 (англ.)

При использовании мелассы свеклосахарных з-дов для произ-ва спирта и дрожжей в Дании имели место случаи, когда процесс брожения протекал неудовлетворительно — период брожения резко затягивался. Лабор. опыты показали, что при наличии в мелассе 1,23% уксусной к-ты и 0,96% масляной к-ты сбраживание протекает чрезвычайно медленно, а при содержании в мелассе 1,20% и выше масляной к-ты (или 0,30% к весу р-ра, взятого для брожения) брожение из-за ингибирующего действия карбоновых к-т практически не развивается. Дана методика хроматографич. определения муравьиной, уксусной, пропионовой, н-масляной и н-валерьяновой к-т и уточненный дистилляционный метод определения в мелассе уксусной и масляной к-т.

Г. Б.

**73431. Изучение спиртового брожения мелассы. I. Несбраживающиеся редуцирующие вещества мелассы.** Ситидзи, Мисоно (糖蜜の酒精発酵に関する研究. 第1報. 糖蜜の非發酵性還元物質について. 七字三郎, 御園光信), 日本農藝化學會誌, Нихон ноэй кэгаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 8, 217—223 (япон.; рез. англ.)

При колич. определении несбраживающихся редуцирующих в-в (НРВ) мелассы обнаружено увеличение кол-ва сбраживающихся сахаров (СС) в мелассе (М) при нагревании. При этом кол-во НРВ быстро падает и уменьшается кол-во общего сахара в М вследствие распада СС. Из опыта, устанавливающего зависимость между содержанием общего сахара и НРВ при различной продолжительности нагревания М, найдено, что оптимальными условиями для получения наибольшего кол-ва СС являются нагревание в течение 2 час. при 100° или 30 мин. при давл. 1 атм. При уменьшении кол-ва НРВ при нагревании М или брожении остатков М, если сусло подвергнуто гидролизу HCl, наблюдается более резкое увеличение фруктозы, чем глюкозы. Предполагают, что некоторые НРВ мелассы главным образом связаны с фруктозой и при нагревании легче отщепляются от нее, чем СС.

В. Г.

**73432. Непрерывное сбраживание патоки в батарее из трех чанов.** Масёр, Розенберг, Кукля (Trójkadziowa, ciągła fermentacja melasy. Masior Stanisław, Rosenberg Karol, Kukia Zdzisław), Lesz. nauk. Politechn. łódzkiej. Chem. spoz., 1955, № 5, 37—59 (польск.; рез. русс., нем.)

В лабор. условиях осуществлено непрерывное сбраживание патоки в батарее из трех сосудов, где в 1-ом производится размножение дрожжей, во 2-м главное брожение и в 3-м дображивание. Максим. полезная емкость сосуда — 12 л. Использовались паточные дрожжи «Я». Применялась двухпоточная система долива сусла разных конц-ий. Брожение протекало без заметного нарастания кислотности при нормальных отбродках и содержании спирта в зрелой бражке в пределах 8,9 об. %. Выход спирта составил 90% выхода такового при периодич. способе брожения, что объясняется отсутствием углекислотных ловушек. Съем безводн. спирта на 1 м<sup>3</sup> бродильной посуды составил 21 л. Повышенные т-ры брожения с 32 до 35° не дали положительных результатов.

Г. О.

**73433. Непрерывный приток концентрированной патоки при спиртовом брожении.** Матура (Kontinuální připouštění husté melasy při lihovém kvašení. Matura Alois), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 3, 62—63 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Рассмотрены преимущества способа спиртового брожения при непрерывном притоке конц. патоки по сравнению с периодич. способом. Приведены показатели производственной проверки способа на двух спиртовых з-дах и описан технологич. режим работы по данному способу.

Г. О.

**73434. Сивушные масла спиртового производства.** Джа, Дхингра (The fusel oil of alcohol industry. Jha B. K., Dhingra D. R.), Indian Sugar, 1956, 5, № 12, 709, 711, 713, 715—718 (англ.)

Обзорная статья по вопросам теории образования сивушных масел в процессе спиртового брожения и влияния отдельных факторов на их выхода. Приводятся составы сивушных масел при произ-ве спирта из разных видов сырья и по отдельным з-дам. Библ. 29 назв.

Г. О.

**73435. Выделение ненасыщенных альдегидов из спирта-сырца.** Венскевичюс, Бернатонис (Nesotųjų aldehydų išskyrimas iš žalių spirito. Venskevičius J., Bernatoniš J.), Kauno politechnikos inst. Darbai, Tr. Kaunas. politeh. inst., 1955, 4, 33—42 (лит.; рез. русс.)

Полярографическими методами определения были выявлены коэфф. ректификации (К) акролеина и кротонового альдегида при крепости спирта от 95 до 10%. К акролеина возрастает с 3,89 при 95% до 5,66 при 40% и затем снижается до 3,84 при 10% спирта. К кротонового альдегида постепенно возрастает с 1,055 при 95% до 2,67 при 10% спирта. В производственных условиях были определены К перечисленных альдегидов на разных тарелках эшпорационной колонны. Установлено, что в эшпорат переходит 1/7 часть акролеина и 9/10 частей кротонового альдегида, содержащихся в исходном спирте-сырце. Разработана методика хим. очистки спирта-сырца, загрязненного ненасыщ. альдегидами, обработкой KMnO<sub>4</sub> без предварительной нейтрации спирта. Метод обеспечивает получение спирта ректификата высшей очистки.

Г. О.

**73436. Опыт применения пневмоустановки на Трлеском спиртовом заводе.** Коробов М. М., Овандинович И. Я., Сыч П. К., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 188—190

Сообщаются результаты испытания пневматич. установки для приемки и перемещения на 120 м зерновых культур. Приведены данные, характеризующие аэродинамич. и техникоэкономич. показатели; в том числе производительность: по воздуху 300 м<sup>3</sup>/час, по зерну: рожь 4000, просо и пшеница 6000, ячмень 6580, овес 7000 кг/час зерна; конц-ия смеси 6—7,2 кг/кг; потребляемая мощность 17,65 кВт. Применение пневмоустановки устранило тяжелый физ. труд и потери при перемещении зерна и улучшило технику безопасности.

Н. Г.

**73437. Определение недопустимых примесей в хлебной водке.** Деккенброк (Zum Nachweis von unzulässigen Zusätzen zum Kornbranntwein. Deckenbrock Walter), Branntweinwirtschaft, 1956, 78, № 6, 121—126 (нем.)

Добавление к водке ванилина, вин, сахара, сахарного колера или синтетич. красящих в-в обнаруживается методом хроматографии на бумаге. При наличии сахарного колера и выдержке спирта или водок в новых деревянных бочках, хроматограмма выявляет сахара или сахароподобные в-ва в напитке. Наличие сахарного колера проверяется специфич. хим. р-циями, а сахара, извлекаемые спиртом из бочек, удаётся частично отличать благодаря специфич. фиолетовой окраске пятна, расположенного на уровне фруктозы. Описываются методы качеств. и колич. хроматографич. определения на бумаге вышеперечисленных примесей водок.

Г. О.

**73438. Изменения крепости спирта при смешивании водок.** Майсторович (Promene u sadržini alkohola pri mešanju rakija. Majstorović Gvozden A.), Arhiv poljoprivredne nauke, 1955, 8, № 21, 82—94 (серб.; рез. франц.)

Установлено, что соотношение содержания спирта и к-т в доброкачественной грушевой или сливовой водке приближается к 100, причем показания спиртомера не-

сколько ниже действительного содержания спирта в данной водке. С повышением содержания к-т при смешивании водок, возрастает видимое снижение крепости спирта в смеси. Обратное явление имеет место в случае снижения содержания к-т в смеси водок. Для улучшения качества ректификата рекомендуется снизить кислотность среды, путем смешивания высококислотных водок с низкокислотными при составлении навалки для ректификации. Г. О.

**73439.** Сравнение различных методов определения альдегидов в водке. Лафон, Куйо (Comparaison de differentes methodes de dosage des aldehydes dans les eaux-de-vie. Lafon J., Conillaud P.), Ann. falsific. et fraudes, 1954, 47, № 549—550, 357—372 (франц.)

Метод Жольма рекомендуется как проверочный вследствие большой его точности. Он пригоден для установления эталонных  $r$ -ров и его следует предпочитать колориметрич. для определения очень малых (ректифицированные спирты) или очень больших кол-в альдегидов (выжимочные спирты). Модифицированный колориметрич. метод обычно пригоден для натуральных виноградных водок с содержанием альдегидов, в узких пределах; в случае необходимости его можно применять и для спиртов очень богатых альдегидами с условием соответствующего разбавления. Начало см. РЖХим, 1956, 11500. Н. П.

**73440.** Влияние емкости бродильной тары на качество коньячного виноматериала и коньячного спирта.

Нушев (Влияние на големината на ферментационните съдове върху качеството на конячния виноматериал и конячния спирт. Нушев Илия Хр.), Лозарство и винарство, 1955, 4, № 4, 227—230 (болг.)

При нерегулируемом брожении сусла в таре емк. 60, 300, 500, 1000 и 2000 дкл оказалось, что максим. т-ра при брожении в таре емк. 2000 дкл была выше на 6—8°, чем в таре емк. 60 дкл, а продолжительность брожения на 26—56 дней меньше. С увеличением емкости в полученном вине наблюдается уменьшение альдегидов и эфиров, увеличение высших спиртов и летучих кислот. Аналогичная тенденция наблюдается и в перегнанном из этих виноматериалов коньячном спирте. Отношение высших спиртов к эфирам было более низким в случае меньшей емкости (~1,5:1 для 60 дкл против 3,2:1 для 2000 дкл). Дегустация показала, что лучшим был спирт, полученный из вина, бродившего в наименьшей таре. Автор рекомендует в случае применения тары большей емкости применять охлаждение бродящего сусла. И. С.

**73441.** Изучение несбраживающихся сахаров. III. Ассимиляция и ферментация изомальтозы и целлобиозы дрожжами. Асо, Сибасаки, Урабэ. IV. Несбраживающиеся дисахариды в сакэ и экстракте койи. Мануда, Асо (非醱酵性糖に関する研究. 第3報. 各種酵母による食化醱酵性に就て, 藤生清, 柴崎一雄, 伊部榮朗. 第4報. 清酒並に米麹汁中の Unfermentable Disaccharide について. 松田和雄, 藤生清), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, 31, № 3, 81—85; № 6, 211—213 (япон.; рез. англ.)

III. Изомальтозу приготавливали из мальтозы, экстракта койи и бактериального декстрана, полученного из сахарозы при расщеплении *Leuconostoc mesenteroides*. Проведено исследование ассимиляции и ферментации изомальтозы и целлобиозы дрожжами. Изучена приспособляемость дрожжей при ассимиляции ферментации изомальтозы.

IV. В предыдущих сообщениях указывалось на присутствие в сакэ и экстракте койи изомальтозы, панозы, целлобиозы и других неидентифицированных сахаров ( $D_1$ ), установленных методом хроматографии на бумаге. При последующем изучении действия эмульсина на эти

сахара доказано, что дисахарид ( $D_2$ ), который принимали за целлобиозу, состоит из двух дисахаридов  $\alpha$ -формы неизвестного состава ( $D_1$  и  $D_2$ ). Рекомендуется называть эти сахара: сакебиоза ( $D_1$ ) и койябиоза ( $D_2$ ). Строение этих сахаров не выяснено, но ( $D_1$ ) отчасти похож по свойствам на 3- $\alpha$ -d-глюкозил-d-глюкозу, полученную из декстрана или миктодекстрана.

Часть II см. Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1952, 30, № 8, 311, 316. В. Г.

**73442.** Изучение горьких компонентов в спиртных напитках. Содержание тирозола в сакэ. I. П. Асо, Накаяма, Маки (酒精飲料の苦味成分に関する研究. I. 清酒中の Tyrosol に就て. 藤生清, 中山徳三, 横光章, 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, 31, № 2, 43—47; 1954, 32, № 2, 52—57 (япон.; рез. англ.)

I. Тирозол ( $I$ ); один из горьких компонентов сакэ ( $S$ ) определяли вместе с тирозином на различных стадиях брожения в неочищ.  $S$  и в некоторых торговых сортах  $S$ .  $I$  добавляли в синтетич.  $S$  и изучали его влияние на вкус последнего. Установлено, что  $I$  образуется в больших кол-вах на последней стадии брожения. Содержание  $I$  в неочищ.  $S$  тем больше, чем меньше остается несброженных сахаров и чем ниже т-ра брожения. В неочищ.  $S$  содержится 4,2—9,4 мг%, а в торговых сортах  $S$  его 1,3—5,1 мг%, причем содержание  $I$  варьирует в напитках, изготовляемых различными предприятиями. В синтетич.  $S$   $I$  отсутствует, но в синтетич.  $S$ , при произ-ве которого добавлен для вкуса рис,  $I$  содержится < 0,8 мг%. При добавлении в синтетич.  $S$  4 мг%  $I$  вкус сакэ значительно улучшается.

II. При использовании в процессе брожения тирозина в качестве источника азота наблюдается образование значительного кол-ва  $I$ ; если же в качестве источника азота взяты  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  или мочевины, то выход  $I$  весьма незначителен. Выход  $I$  тем больше, чем меньше кол-во общего азота в среде, куда добавлен тирозин. Если отношение азотсодержащих в-в как источника азота к кол-ву сахара в среде меньше определенной степени, брожение идет очень медленно и длительно. Добавлением азотсодержащих в-в можно усилить брожение. В. Г.

**73443.** Значение пива для здоровья. Юст (Über den Gesundheitswert des Bieres. Just Felix), Brauerei, 1956, 10, № 16—17, 100, 102, 104 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены показатели пива по вкусовым свойствам, питательной, диетич. и терапевтич. ценности. Указывается на положительное влияние перечисленных факторов на здоровье человека. Указан колич. и качеств. состав витаминов пива. Г. О.

**73444.** Сообщение швейцарской научно-исследовательской станции пивоваренной промышленности. Шмаль, Штёкли (Stellungnahme der Versuchstation schweiz. Brauereien. Schmal Ad., Stöckli A.), Schweiz. Braer-Rundschau, 1954, 65, № 2, 22 (нем.)

Многочисленные анализы швейцарского пива установили отсутствие в нем посторонних микроорганизмов (в частности «пивной сарцины»), что обусловлено надлежащим биологич. контролем произ-ва. См. также РЖХим, 1956, 60131. А. Е.

**73445.** Заграничное экспортное пиво. Клазар (Zahranicni exportni piva. Klazar Gaston), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 4, 77—78 (чеш.; рез. рус., нем.) Рассматриваются способы повышения физ.-хим. стойкости экспортного пива по линии целесообразного подбора сырья и технологич. режима пивоварения и применения стабилизаторов. Приводятся показатели состава экспортных сортов пива известных европейских пивоваренных заводов. Г. О.



**73446. Американские пивоваренные заводы. Делехаузе** (Brasseries américaines. Delehouzee), Petit J. brasseur, 1956, 64, № 2588, 208—209, 212—213 (франц.)

Приведены технико-экономические показатели пивоваренного произ-ва в США. Г. О.

**73447. Прогресс техники пивоварения. Уотс** (Developments in brewery engineering. Watts D.), J. Inst. Brew., 1954, 60, № 5, 378—387 (англ.)

Кратко излагаются современные методы работы на пивоваренных заводах Англии: использование тепла низкого потенциала для кипячения сусла, повышение к. п. д. котельных, способ карбонизации пива, рациональное удаление дробины из варочного цеха, пастеризация пива в теплообменниках, розлива пива в бутылки. В. Ж.

**73448. Об использовании горьких веществ хмеля при изготовлении пива. Кольбах** (Über die Ausnützung der Hopfenbitterstoffe bei der Bierbereitung. Kolbach P.), Wiss. Beilage «Brauerie», 1955, 8, № 10, 119—125 (нем.)

Сообщается о результатах 38 опытных варок сусла, проведенных на 12 пивоваренных заводах. Исследовались сусло и пиво при разном кол-ве заданного хмеля и различном времени варки. Одновременно устанавливались качества показателей хмеля и исходного сусла. Установлено, что выход горьких в-в (ГВ) повышается с увеличением времени варки хмеля. Варка под давлением незначительно повысила содержание ГВ, что объясняется ее кратковременностью в проведенных опытах. Содержание ГВ в пиве колебалось в пределах 38—103 мг/л, а в сусле 67—173 мг/л, т. е. средний выход их в расчете на готовое пиво равнялся 20% (14—25,4%). Не обнаружено значительного различия в выходе ГВ в зависимости от величины порций хмеля, задаваемых в котел при варке сусла. pH сусла влияет на содержание ГВ в пиве, так как последние легче растворяются при более высоком pH, и гумулон скорее переходит в растворимый в пиве изогумулон. Однако различия pH сусла незначительны, а потому не имеют значения в произ-ве. Увеличение степени сбраживаемости сусла повышает выход ГВ. Особо отмечено изменение различных форм N в сусле во время брожения. А. Е.

**73449. О микробиологическом происхождении диацетила и ацетона в пиве. Кокцова-Кратохвилова, Ваврухова, Вopatkova-Новакова** (Der mikrobielle Ursprung von Diacetyl und Acetoin im Bier. Kockova-Kratochvilova Anna, Vavrukhova Alena, Vopatkova-Novakova Dagmar), Brauwissenschaft, 1956, № 3, 73—82 (нем.)

Исходным соединением для образования диацетила, ацетона (ацетилметилкарбинола) и 2,3-бутиленгликоля в пиве является ацетальдегид. Изучена физиология изолированных штаммов педиококков (*Pediococcus damnosus* Clausen), дрожжей и совместных культур дрожжей и педиококков в условиях главного брожения и установлены следы диацетила и ацетона в бродящем солодовом сусле. А. Е.

**73450. Замечания о качестве пивоваренного ячменя, поставляемого для промышленности. Сидорович** (Uwagi o jakości jęczmienia browarnego dostarczanego dla przemysłu. Sidorowicz Edmund), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 11, 462—465 (польск.)

Кратко рассмотрено значение основных показателей качества пивоваренного ячменя. Сообщены данные о качестве ячменя, поставляемого пивоваренным заводам Польши в 1954—1955 гг., основным недостатком которого являлась пониженная прорастаемость (П). Рекомендуются подвергать солодарщению только ячмень, убранный с поля при благоприятных условиях, с высоким содержанием экстракта и с П  $\geq 90\%$ . Ячмень с

меньшей П целесообразно перерабатывать на пиво несоложенным, добавляя его к высокодиастатич. солоду в кол-ве 10—20%. С. С.

**73451. Изучение хмельных шишек. I. Порча хмеля. Татчелл** (Studies on the hop cone. I. Hop deterioration. Tatchell A. R.), J. Inst. Brew., 1955, 61, № 5, 412—419 (англ.)

Изучение порчи разных сортов хмеля по уменьшению содержания в нем  $\alpha$ -мягких смол (I) в различных условиях хранения установило, что хранение при пониженной т-ре (0—3°) или при снижении относительной влажности воздуха заметно задерживает разрушение I, а хранение при отсутствии кислорода (в атмосфере азота, водорода и углекислого газа) в основном приостанавливает этот процесс. Поэтому порча хмеля рассматривается как окисление I, которое в нормальных условиях хранения происходит без участия микроорганизмов. А. Е.

**73452. Повышение продуктивности дрожжей. Дмитрашко П. И.**, Тр. Одесск. ун-та, 1955, 145, № 7, 95—98

Спиртовыносливые дрожжи на синтетич. среде с содержанием 30% глюкозы выделяют 9,6 г  $\text{CO}_2$ , контрольные дрожжи за тот же срок, 10—12 дней, выделили всего 6,042 г. Эти спиртовыносливые дрожжи были изменены в сторону приобретения способности сбраживать значительные кол-ва сахара в более короткий срок: после ряда пересевов в среды с повышающейся конц-ей сахара 10—50% при наличии 10% спирта и 2—3-разовой подкормке автолизатом — получены дрожжевые культуры, которые в той же синтетич. среде с 30% глюкозы выделили за 12 дней 13,125 г  $\text{CO}_2$  в отличие от контрольных, выделивших 7,105 г. Содержание спирта в бражке направленно-измененных дрожжей составляло 16,15 об. %. М. П.

**73453. Биологическая стойкость пива. Кох** (Die biologische Haltbarkeit der Biere. Koch Richard), Brauerei, 1955, 9, № 93—94, 671—675 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассматриваются способы пастеризации и фильтрации, обеспечивающие неограниченную биологич. стойкость пива, без ущерба органолептическим качествам последнего. На основе многочисленных анализов полупродуктов пивоваренного произ-ва выявлено, что наиболее опасные по своему дальнейшему развитию очаги инфекции гнездятся в трубопроводах сусла. Основным источником инфекции является микрофлора производственной воды, воздуха и оборотной посуды в случае несоблюдения правил санитарии. Систематич. биологич. контроль произ-ва обеспечивает относительно длительную стойкость пива, не прибегая к приемам стерилизации последнего подогревом или фильтрацией. Г. О.

**73454. Способы повышения стойкости пива. Луковский** (Czy i jakie stosować środki utrwalające piwo. Łukowski Adam), Techn. przem. spożywc., 1956, 5, № 4, 127—128 (польск.)

Дается оценка способам повышения стойкости пива путем применения различных адсорбентов, хим. препаратов, обладающих восстановительными свойствами, и энзиматич. препаратов. Г. О.

**73455. Влияние мальтозы и мальтотриозы пива на его стойкость. Штёкли** (Einfluss des Maltose- und Maltotriosegehaltes im fertigen Bier auf die Hefeentwicklung in Haltbarkeitsproben. Stöckli Arno), Schweiz. Brauer-Rundschau, 1956, 67, № 4, 51—56 (нем.; рез. англ.)

Выдержкой пива в течение 14—30 дней при  $\sim 20^\circ$  выявлено, что, при наличии биологически усвояемых углеводов в пиве, наблюдается размножение дрожжей, объем которых находится в прямой зависимости от кол-ва израсходованного сахара. Размножение дрожжей усиливается с повышением их исходного содержания

ния в пиве и при доступе воздуха. Хроматографич. исследованием на бумаге состава сахаров пива до и после размножения дрожжей и при дополнительном введении мальтозы в кол-ве 0,2—0,8% установлено, что испытанные низовые пивные дрожжи используют для своего размножения в основном мальтозу и частично мальтотриозу. При наличии дрожжей в пиве, молочнокислые бактерии практически не размножаются в условиях выдержки пива при  $\sim 20^\circ$ . Исследования показали, что для повышения биологич. стойкости пива необходимо: обеспечить более глубокое выбраживание усвояемых дрожжами сахаров, в пивном сусле, снизить до минимума кол-во микроорганизмов в готовом пиве и ограничить доступ воздуха при выдержке последнего. Г. О.

**73456.** Еще к вопросу о возможности определения экстрактивности солода по результатам анализа ячменя. Хейсс (Weitere Beiträge zur Vorhersage des Malzextraktes aus den Ergebnissen der Gerstenanalyse. Heuss Robert), Brauwissenschaft, 1954, № 9, 190—196; № 10, 223—226 (нем.; рез. англ.)

Проверены модификации ф-л для быстрого вычисления экстрактивности солода по содержанию белка в ячмене и весу 1000 зерен. Точность результатов, вычисленных по этой ф-ле, зависит от сорта, климатич. и почвенных условий выращивания ячменя, формы зерна и пр. В дополнение к существующим 8 ф-лам предложено три новых. Эти ф-лы проверены на образцах баварского и датского ячменя урожая 1952—1953 гг. Проверка позволила выбрать ф-лу, дающую наиболее точные результаты для датского ячменя урожая 1954 г. См. также РЖХим, 1956, 27573. С. С.

**73457.** Еще к вопросу о возможности определения экстрактивности солода по результатам анализа баварских ячменей урожая 1953 и 1954 годов. Хейсс (Weitere Beiträge zur Vorhersage des Malzextraktes aus den Ergebnissen der Gerstenanalyse bei bayrischen Gersten der Jahrgänge 1953 und 1954. Heuss Robert), Brauwissenschaft, 1955, 8, № 4, 68—72 (нем.; рез. англ.)

Продолжена проверка точности 11 ф-л, предложенных различными авторами для вычисления экстрактивности солода по содержанию белка в ячмене и весу 1000 зерен. Испытаны баварские ячмени урожая 1953 и 1954 годов. Установлена ф-ла, дающая лучшие результаты для баварских ячменей урожая 1953 г. С. С.

**73458.** Дозировка руты в пиве. Пьетт (Dosage du mercure dans la bière. Piette A. M.), Ann. falsific. et fraudes, 1955, 48, № 555, 101—108 (франц.)

Предложенные в торговле спец. препараты, гарантирующие абс. стойкость пива, представляют собой р-ры солей, содержащих органически связанную руту. Рассматриваются методы определения руты в пиве. Приведены эксперим. данные опытов добавления рутных солей и аналитич. их определения. В. Ж.

**73459.** Неусвояемые дрожжами низшие углеводы пива. Штёкли (Durch Hefe nicht ausnützbar niedere Kohlehydrate im Bier. Stöckli Arno), Schweiz. Brauer-Rundschau, 1956, 67, № 4, 62—65 (нем.)

Методами хроматографии на бумаге обнаружены в составе неусвояемых дрожжами сахаров пива углеводы:  $X_1$  — пятно расположено непосредственно под пятном мальтозы;  $X_2$  — пятно расположено между пятнами мальтозы и рафинозы и  $X_3$  — пятно расположено между пятнами мальтотриозой и мальтотетраозой. Установлено, что содержание  $X_1 + X_2$  составляет 0,09—0,16% для светлого пива и 0,05—0,24% для темного пива, причем  $X_1$  несколько меньше  $X_2$ , а содержание  $X_3$  — 0,11% в пересчете на глюкозу.  $X_2$  идентифицирован как изомальтоза, а  $X_3$  — как изомальтотриоза. Методом дополнительного выбраживания выявлено, что в состав углевода сусла и пива, определяемого как мальтотриоза, входит неусвояемый дрожжами углевод, в

кол-ве 0,10%, который не удастся отличить методами хим. и хроматографич. анализов. Г. О.

**73460.** Спирты в пиве. Карел (Alkoholy v pivě. Karel Vladimír), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 4, 75—77 (чеш.; рез. русс., нем.)

Исследуется физиологич. действие спиртов, содержащихся в пиве. Основное внимание уделяется высшим спиртам (ВС), их образованию в пиве и способам определения ВС. Содержание ВС в исследованных образцах пива составляет 53—83 мг/л, в пересчете на амиловый спирт, что заметно ниже миним. конц-ии ВС, способной вредить человеческому организму. Г. О.

**73461.** Изменение метода определения цветности сусла и пива. Сообщение Аналитического Комитета при Европейской пивоваренной конвенции. — (Die Abänderung der Methode zur Bestimmung der Farbe von Würzen und Bieren. Vom. Analysen-Komitee der European Brewery Convention.—), Brauwelt, 1953, 93, № 73, Ausg. B, 926—934; Wiss. Beilage Monatsschrift, Brauerei, 1953, 6, № 9, 97—103; Mitt. Versuchsstation Gärungsgewerbe, 1953, 7, № 7/8, 100—104 (нем.); J. Inst. Brew., 1953, 59, № 6, 443—452 (англ.); Internat. tijdschr. brown. en mout, 1954—1955, 14, № 3—4, 33—42 (фламанд.)

Приводятся диаграммы и данные, показывающие, что применяющиеся в пивоваренной пром-сти способы определения цветности сусла и пива «юдным» методом дают ошибочные результаты вследствие отсутствия пропорциональности между показаниями и цветностью пива. Аналитическим Комитетом рекомендуется применять при анализах серии «ЕВС» окрашенных стекол, применение которых лишено недостатков прежних методов. С 1.10.53 г. анализы должны производиться по новому методу. Новые приборы уже вырабатываются. И. Б.

**73462.** Значение и контроль содержания кислорода воздуха в бутылочном пиве. Зильберейзен (Die Bedeutung und Kontrolle des Luftsauerstoffs im Flaschenbier. Silbereisen K.), Brauerei, 1956, 10, № 25-26, 159—162 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассматриваются теоретич. основы появления мути в пиве под воздействием  $O_2$  воздуха незаполненной жидкостью части пространства бутылки; ранее опубликованные автором эксперим. данные и методика определения  $O_2$  до и после заливки бутылки пивом. Г. О.

**73463.** Определение углекислого газа в бутылочном и баночном пиве. Баркер, Паркинсон (Determination of carbon dioxide in canned and bottled beer. Barker C. J., Parkinson T. L.), J. Inst. Brew., 1955, 61, № 6, 512—518 (англ.)

Разработанный метод предусматривает поглощение  $CO_2$  испытуемого пива, сопровождаемое последующим его определением. Банка или бутылка с пивом плотно присоединяется посредством спец. приспособления к прибору из последовательно связанных между собой приемной колбы, двух газопроводных склянок (ГС) и вакуум-насоса. Благодаря создаваемому частичному разрежению, пиво, пена и газы анализируемой пробы без потерь попадают в приемную колбу, с 10 мл 40%-ного NaOH, а прорвавшиеся газы просасываются через ГС, где заранее вводят по 10 мл 1 н. р-ра КОН. Кол-во поглощенного в ГС  $CO_2$  определяют по разнице между титрованиями по тимолфталену-фенолфталену и метилоранжу. Кол-во  $CO_2$ , поглощенного в приемной колбе, определяется по давлению  $CO_2$ , освобожденного с помощью HCl из щел. р-ра, устанавливаемого с помощью несложного прибора, связанного с рутным манометром и калибровочной кривой, построенной по данным определения  $CO_2$  в р-рах х. ч.  $NaHCO_3$  по той же методике. Метод исключает потери  $CO_2$  при отборе проб и отличается большой точностью. Приведены схемы поглотительного прибора, приспособления для от-

бора проб и прибора для определения  $\text{CO}_2$  по его давлению.

**73464. Потенциометрические измерения в пиве. Райбле (Potentiometrische Messungen an Bier. Raible Karl), Brauwissenschaft, 1955, 8, № 6, 122—128 (нем.; рез. англ.)**

Потенциометрическими определениями установлено, что, за редкими исключениями, pH пива достигает предельное значение 9,5—10, независимо от сорта, исходного содержания кислорода воздуха и наличия добавляемых в пиво восстанавливающих в-в и индикаторов. Т-ра и pH среды оказывают влияние на скорость достижения пивом предельного значения pH. Подробно описана методика определения ОВ-потенциала пива в токе очищ.  $\text{N}_2$ . Рассмотрены предполагаемые причины установления предельного значения pH для пива.

**73465. Применение активированных углей в пивоваренном производстве. Новак (Aktivkohlen und ihre Verwendung in der Brauerei. Nowak Georg), Brauwelt, 1955, B95, № 45/46, 760—764; № 48—49, 813—816 (нем.)**

Обзор теории и практики применения активированных углей вообще и в частности в пивоваренном производстве в целях улучшения органолептических качеств и очистки от нежелательных примесей воздуха, газов брожения, воды, сусла и пива. Библ. 31 назв.

**73466. Исследование английских дрожжей верхового брожения. II. Результаты исследования. Холл (Survey of british top fermentation yeasts. II. An exploratory study. Hall Jean F.), J. Inst. Brew., 1954, 60, № 6, 486—489 (англ.)**

Исследованы образцы прессованных дрожжей 10 пивоваренных заводов; изолированные штаммы дифференцированы по характеристике их гигантских колоний. На жизнеспособность прессованных дрожжей, упакованных в бутылки Маккартни, мало повлияла их транспортировка и хранение в течение короткого периода в нормальных условиях. Часть I см. РЖХим, 1956, 60118.

**73467. О роли микроэлементов в виноделии. Фролов-Багреев А. М., Андреевская Е. Г., Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 5, 12—13** Найдены в винах микроэлементы — Mn, Mo, V, Ti — влияют на качество вина. Увеличение общего кол-ва микроэлементов повышает качество и органолептическую оценку как молодых, так и выдержанных вин. Полученные данные имеют значение для микроайрирования и направленного воспитания виноградного куста.

**73468. Исследование причин выцветания красных вин. Чайковская А. Д., Сб. н.-и. студ. работ Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1953—1954 (1955), № 1, 52—61**

Концентрация пигмента красных вин меньше всего снижается при хранении вин без доступа воздуха при 0—20° (оптимум 15°). Находящиеся в вине ионы меди и железа ускоряют выцветание пропорционально концентрации ионов металлов. Медь действует сильнее железа. При выцветании происходит гидролиз части энина с образованием энина. Ионы меди и железа ускоряют этот процесс. Обработка и выдержка красных вин должна происходить в условиях, исключающих попадание в вино ионов меди и железа. Необходимо выдерживать готовые вина с ограниченным доступом воздуха при т-ре не выше 15°.

**73469. Влияние мезги на образование метанола. Франсо, Жофруа (Influence des matières solides de la vendange sur la formation du methanol. François P., Geoffroy P.), Progr. agric. et vitic., 1954, 142, № 42-43, 215—218 (франц.)**

Проведенные опыты показали, что виноградное сусло и вино обогащаются метанолом главным образом при настое сусла на кожце, отчасти же за счет пектино-

вых в-в мякоти виноградной ягоды. Вследствие настаивания на мезге красные вина богаче метанолом, чем розовые и белые, так называемые «кофейные». Вина, изготовляемые с настаиванием на мезге на холоду, занимают среднее место между красными и розовыми. Содержание в них метанола, вместе с отношением эноантина к другим полифенолам, может служить критерием при определении подлинности этих вин. Начало см. РЖХим, 1956, 5570.

**73470. Экспериментальное исследование красного виноделия. II. Опыты 1952 г. Рибера-Гайон, Рибера-Гайон (Etude expérimentale de la vinification en rouge. II. Expérimentation 1952. Ribèreau-Gayon J., Ribèreau-Gayon P.), Chimie et industrie, 1953, 70, № 4, 694—700 (франц.)**

Изучались способы брожения красных сусел открыто (с погруженной и плавающей шпалкой) и закрыто. Определялось влияние гребней, т-ры брожения, сернистой к-ты и перекачивания на процессы спиртового и яблочно-молочного брожения и полноту сбраживания сахара. Для получения окончательных выводов опыты должны продолжаться. Начало см. РЖХим, 1956, 2584.

**73471. Вопросы индустриализации виноделия Молдавии. Унгурян П. Н., Никандрова В. Н. (Ынтребэриле индустриализэрий винэритулуй Молдовей. Унгурян П. Н., Никандрова В. Н.), Грэдинэритул, внеритул ши винэритул Молдовей, 1956, № 1, 38—43 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1956, № 1, 38—43**

Рассмотрены основные звенья виноделия, прогрессивные методы производства и способы рационального месторасположения первичных и централизованных пунктов по обработке вина. Рекомендуется схема полуперерывного способа сбраживания виноградного сусла в бродильной батарее из 5 металл. вертикально поставленных резервуаров (Р) по 1000 дкл, соединенных между собой переливной коммуникацией от середины каждого Р ко дну следующего за ним Р. В Р-1 спускают 900 дкл осветленного сусла, нагревают до 70° посредством рубашки, охлаждают до 20°, задают 45 дкл дрожжей чистой культуры, через 3 дня переводят 50% бурно бродящего сусла из Р-1 в Р-2, дополняют суслом из отстойника Р-2, а затем Р-1, каждый следующий день переводят 50% бродящего сусла из очередного Р в следующий порядковый Р, заполняя их свежим суслом в обратной последовательности. Перед доливом Р-5 переводят сусло из Р-1 целиком в крупные Р для дображивания и дальнейшего хранения, а Р-1 вновь включают в цикл полуперерывного брожения. Аналогичный по принципу способ рекомендуется для рационализации приготовления дрожжевых зарядок в системе из трех Р. Приводятся схема полуперерывной бродильной батареи и принципиальная схема установки для полной переработки винограда.

**73472. О роли кислорода при выдержке вина. Агабальянц Г. Г., Леза В. М., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 2, 10—16**

Лабораторными исследованиями установлено, что направленность процессов при автолизе дрожжей определяется уровнем ОВ-потенциала вина, выдерживаемого на дрожжевом осадке и не зависит от вида дрожжей. Испытывались обычные винные зернистые дрожжи Кахури-7, пылевидные Шардоне Абрау и хересные № 20 С-96. Выдержка молодого вина на осадках обычных винных дрожжей при широком доступе воздуха сопровождается интенсивными окислительными превращениями, приводящими к возникновению в вине сильного хересного тона и соответствующему накоплению альдегида без участия дрожжей пленки. Расход спирта на образование 1 мг уксусного альдегида при хересобразовании по пленочному методу — 17,5 мг, а при ли-



затном методе (выдержке вина на дрожжевых осадках) — 12,8 мг. При пленочном методе титруемая кислотность вина в условиях опыта снизилась на 1 г/л, а при лизатном методе осталась без изменений. Содержание ацеталей при обоих методах хересообразования — 25 мг/л.

**Г. О. 73473. Контроль и доработка неразливостойких вин.** Мальцева М. А., Кравец Ш. Х., Неврева И. М., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 2, 5—10

Разработан экспресс-метод для выявления стойкости вина к воздействию тепла, холода в отделимости и вместе. Стойкость к теплу проверяется нагревом в пробирке на 20—25 мл испытуемого прозрачного вина до 65—75° и начала интенсивного выделения пузырьков воздуха и образования пены, с последующим сопоставлением прозрачности нагретого и исходного образцов. У неразливостойких вин наблюдается, через 3—5 мин. после нагревания, помутнение, по интенсивности которого можно судить о продолжительности возможного сохранения прозрачности вин в обычных условиях их выдержки. Стойкость вина к холоду устанавливают аналогичным путем после выдержки 25—30 мл прозрачного образца при  $t$ -ре от  $-5$  до  $-10^\circ$  в течение 10—15 мин. Рекомендуется подвергать неразливостойкие вина соответствующей обработке теплом, оклеиванием или холодом. Метод определения стойкости вина и схема доработки последнего, в соответствии с результатами определения, оправдали себя в заводских условиях по отношению ко всем винам, за исключением некоторых столовых вин, хересных виноматериалов и вин с избытком солей.

**Г. О. 73474. Изучение способов определения ОБ-потенциала виноградных соков и вин.** Дейбнер (Recherches sur les techniques de mesure du potentiel d'oxydo-réduction dans les jus de raisin et les vins. Détermination de ce potentiel dans quelques jus de raisin et quelques vins. Deibner Léonce), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1956, E5, № 1, 31—67 (франц.)

Обзор исследований по методике отбора проб и технике определения ОБ-потенциала виноградных соков и вин. Приводятся схемы рекомендуемой аппаратуры и результаты многих определений. Библ. 38 назв. Г. О.

**Г. О. 73475. Определение  $SO_2$  в водных растворах.** Таннер (Gehaltswaage für  $SO_2$ -Lösungen. Tanner H.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, 65, № 9, 199—200 (нем.)

Рекомендуется пользоваться для определения  $SO_2$  спец. денсиметром с градуированной шкалой на 0—10 вес. % и делениями на 0,2%. При определениях вводится температурная поправка в 0,2% на каждые 5° выше (плюс) и ниже (минус) 15°.

**Г. О. 73476. Определение глюконовой кислоты в винах из винограда, пораженного благородной гнилью.** Ренчлер, Таннер (Über den Nachweis von Glucosäure in Weinen aus edelfaulen Trauben. Rentschler H., Tanner H.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, 46, № 2, 200—208 (нем.; рез. англ., франц.)

Методом хроматографии на бумаге и по образованию фенилгидразина найдено, что сусли и вина из винограда, пораженного *Botrytis cinerea*, всегда содержат глюконовую к-ту (до 2 г/л) и глюкуроновую к-ту (до 100 мг/л), галактуроновою к-та, по-видимому, присутствует во всех виноградных суслих и винах.

**Н. П. 73477. Об определении спирта и экстракта.** Кемпф (Beitrag zur Alkohol- und Extraktbestimmung. Kämpf W.), Branntweinwirtschaft, 1956, 78, № 9, 199—202 (нем.)

Рассматриваются причины возможных погрешностей при определении содержания спирта стеклянным спиртомером. Приводятся данные различных авторов по уд.

весу безводн. спирта при 20°/4° и 20°/20° и его весовым соотношениям.

**Г. О. 73478. Сорбит в натуральных винах провинции Пиза.** Турно, Лотти (La sorbite nei vini genuini della provincia di Pisa. Turno Rotini Orfeo, Lotti Goffredo), Ann. sperim. agrar., 1954, 8, № 6, 1841—1856 (итал.; рез. англ.)

Испытывалась пригодность метода Литтершейда для обнаружения в вине излишнего содержания сорбита при прибавлении к вину сидра. Сорбит выделяется из вина о-хлортрибензальдегидом (I) в виде о-хлортрибензальсорбита (II). Для максим. выхода II кол-во I должно быть в 10 раз больше содержащегося в вине сорбита. Несоблюдением этого правила объясняется большинство неудач при применении метода на практике. Прибавление к соляной к-те 15% сернистой при осаждении II значительно увеличивает его выход. При содержании в вине сорбита до 0,2 мг/4 мл осадок получается лишь в виде следов; при 5 мг/4 мл осаждается 30% сорбита; максим. осаждение — до 80% может быть лишь при содержании сорбита 10 мг/4 мл. С чисто аналитич. точки зрения метод не точен, но вполне достаточен для определения разницы между сорбитом натуральных пизанских вин (в среднем 1,8 мг/100 мл) и сорбитом сидра 3—8 г/л и обнаруживает прибавку к вину даже 5% сидра.

**Н. П. 73479. Определение лимонной кислоты через пентабромацетон и его применение для вина.** Сообщение 1. Гравиметрический способ. Рейхард (Die Bestimmung der Zitronensäure als Pentabromaceton (PBrA) und ihre Anwendung auf Wein. I. Mitteilung. Das gravimetrische Verfahren. Reichard O.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, 51, № 9, 218—224 (нем.)

Уточнены условия колич. выделения лимонной к-ты (I) из органич. сред в виде лимоннокислого бария и перевода последнего в пентабромацетон (II). Изучены свойства II и способы его весового определения. Рекомендуется для определения I в вине нейтрализовать аммиаком 25 мл пробы в фарфоровой или платиновой чашке, смешать с 5 мл 10%-ного  $BaCl_2$ , выпарить при помешивании на водяной бане до 5 мл, перевести в горячем виде в градуированный стакан центрифуги на 50 мл с 5 мл ополосками горячей воды, добавить трехкратный объем этанола (III), из расчета 70%-ной крепости спирта в смеси, центрифугировать, слить прозрачную жидкость, дважды промыть осадок 10 мл 70%-ного III, растереть осадок с несколькими каплями, а затем с 10 мл 70%-ного III, центрифугировать, слить возможно полнее прозрачную жидкость, растереть осадок с несколькими каплями, а затем с 20 мл 10%-ной  $H_2SO_4$ , добавить 2,5 мл р-ра (10 г KBr + 2,3 г  $KBrO_3$  в 100 мл воды), добавить 10%-ной  $H_2SO_4$  до объема 25 мл, центрифугировать, отобрать 20 мл прозрачной жидкости в стакан, охладить до 0°, добавить 5%-ного  $KMnO_4$  каплями до исчезновения фиолетовой окраски, затем до образования темнокоричневого осадка, выдерживаемого 30 мин. при 0° и добавлять каплями  $H_2SO_4$ , а в случае необходимости р-р KBr +  $KBrO_3$ , до появления лимонно-желтой окраски. Осадок фильтруют через стеклянный фильтр, дважды промывают холодной водой, сушат в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом или конц.  $H_2SO_4$  до постоянного веса и взвешивают. Вес пустого тигля устанавливают после трехкратной промывки его 2 мл III и сушки в вакуум-эксикаторе. Вес III умножают на 0,4642 и получают в среднем 92—94% содержания I в 20 мл исследуемого вина.

**Г. О. 73480. Изменение ОБ-потенциала при различных процессах обработки вина.** Осипов Н. В., Сб. н.-и. студ. работ Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1953—1954 (1955), № 1, 61—71

В результате проведенных исследований и работ дру-

гих авторов установлено, что при правильной и своевременной доливке, при закрытой фильтрации и розливе без доступа воздуха ОВ-потенциал вина почти не изменяется; при операциях с аэрацией ОВ-потенциал возрастает; измерение ОВ-потенциала и кол-ва растворенного в вине кислорода может быть проведено методом контроля технологич. операций. Предлагается новый прибор, облегчающий определение ОВ-потенциала. Регулирование ОВ-потенциала может способствовать улучшению качества продукции и освоению ускоренных методов произ-ва вина.

Н. П.

**73481. Применение мешочных фильтров для вина.** Адамец (Ueber die praktische Verwendung von Filtertaschen. Adamec Engelbert, Österr. Weinzeitung, 1955, 10, № 10, 67—68 (нем.))

Отмечается, что применение прочных мешочных фильтров выгодно при фильтрации больших кол-в вина. Однако обычные сменные фильтры гарантируют большую стерильность. Поэтому ими рекомендуется пользоваться для окончательной фильтрации или при небольших кол-вах вина.

Н. П.

**73482. Исправления к статье: Павлов «Советские исследования по производству хереса».** (Поправка Павлов Димо), Лозарство и винарство, 1955, 4, № 2, 3 стр. обл. (болг.)  
К РЖХим. 1956, 11510

**73483. Фруктовые кислоты швейцарских винодельческих плодовых соков.** Ренглер, Таннер (Die Fruchtsäuren schweizerischer Mostobstsäfte. Rentschler H., Tanner H.), Schweiz. Z. Weinbau, 1954, 63, № 11, 231—236 (нем.)

Приведены методы и результаты исследования состава к-т грушевого и яблочного соков, применяемых в виноделии в Швейцарии, до и после их сбраживания.

Е. Ж.

**73484. Фромбез сидра.** Оклер (Le framboisé des cidres. Auclair B.), Inds agric. et aliment, 1955, 72, № 3, 185—186 (франц.)

Болезнь получила название по сообщаемому ею сидру специфич. приторного привкуса и запаха, напоминающего малину. Возбудители заболевания — анаэробные бактерии, точно пока не определены. При заболевании pH сильно снижается (4—10 вместо 15—18), кислотность сильно падает, наблюдаются помутнение и увеличение газового давления. Заболевание наблюдается при замедленном брожении и всяком резком изменении внешних условий. Изменения в составе сидра связаны с превращениями спирта и продуктов брожения, механизм которых еще не выяснен.

Н. П.

**73485 К. Отечественные вина.** Эйлетт (Country wines. Aylett Mary. Odhams, 1953, 192 pp., 8 sh. 6 d.) (англ.)

**73486 К. Дрожжи и спирт, а также другие продукты брожения.** Крецшмар (Hefe und Alkohol sowie andere Gärungsprodukte. Kretzschmar Hermann. Berlin-Göttingen, Heidelberg, Springer, 1955, XV, 548 S., ill., 66 DM) (англ.)

**73487 П. Обработка напитков, полученных путем брожения.** Мензис, Хендри, Грин (Traitement de liqueurs ou distillats fermentés. Menzies A. J., Hendry N., Green J.). Франц. пат. 1062952, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 36, 8517 (нем.)]

Алкольные напитки, напр. обыкновенная и можжевеловая водка, ром, виски, для улучшения вкуса обрабатывают катионообменной синтетич. смолой (напр., «Zeo» — Carb 315).

И. Л.

**73488 П. Брожение** (Fermentation [The F. & M. Schaeffer Brewing Co.], Австрал. пат. 166 016, 01.12.55

Для стимулирования сбраживания сусла дрожжами добавляют в бродящую среду антибиотик полимиксин

в кол-ве от ~ 0,005 γ до ~ 20 γ на 1 мл. Этим подавляют образование неприятных запахов и привкуса, повышают ход брожения без увеличения кол-ва размножающихся дрожжей. Патентуется метод брожения и пиво, приготовленное по этому методу.

А. Е.

**73489 П. Способ получения углекислоты при брожении в процессе изготовления пива.** Кригльмейер (Verfahren zur Gewinnung von Gärungskohlensäure bei der Herstellung von Bier. Krieglmeier Josef). Пат. ФРГ 934881, 10.11.55

Брожение пива осуществляют в 3 стадии. На первой стадии проводят брожение в открытых бродильных чанах с момента внесения маточных дрожжей до (или близко к) самого высокого уровня поднятия завитков пены или до начала обратного охлаждения бродящего пива, соответственно до несколько более поздней стадии брожения. На второй стадии брожение ведут в закрытых бродильных танках, в соответственном случае в покрытом бродильном чане с охлаждающими трубами или в подобных устройствах, под давлением в 0,01—0,15 атм, поддерживаемом шпунтовым регулятором обычного устройства. На третьей стадии проходит обычное закрытое брожение в бочках. Задаточные дрожжи и угольную к-ту брожения получают, начиная с конца первой стадии и до момента созревания пива и последующей перекачки его в бочки.

В. Г.

**73490 П. Процесс производства пива с использованием колебаний звуковой частоты.** Раудсус (Process in or for the production of beer using sonic frequency vibrations. Raudszus O.). Англ. пат. 713888, 18.08.54

При произ-ве пива хмель в виде шишек, порошка или экстракта в нагретом сусле или воде подвергают механич. воздействию колебаний слышимого звука с целью извлечения горьких составных частей, содержащихся в хмеле, после чего насыщ. хмелем сусло или воду обрабатывают общепринятым способом.

С. С.

**73491 П. Очистка оборудования пищевого производства.** Крауч, Кей (Cleansing food handling equipment. Crouch Eric A. C., Kay Eric) [Imperial Chemical Industries Ltd.], Канад. пат. 509967, 8.02.55

Для очистки и стерилизации оборудования пивоваренных заводов применяют водн. р-ры галонидного додецилтриметиламмония и галонидного тетрадецилтриметиламмония. Р-ры обрабатывают кипящим водн. р-ром щелочи при pH 12 и затем активированным углем; они не должны содержать триметиламина или его неорганич. солей.

Г. Н.

**73492 П. Производство цитратов.** Палмер (Manufacturing of citrates. Palmer H. J.). Австрал. пат. 159786, 2.12.54

Патентуется метод произ-ва Na-цитрата взаимодействием соли кислого и среднеуглекислого натрия с эквивалентным кол-вом лимонной к-ты в присутствии кол-ва воды, обеспечивающего (при условии начального нагревания при непрерывном перемешивании) образование мелкого порошка Na-цитрата с 2,0—5,5 молекулами кристаллизационной воды, образующегося во время охлаждения при продолжающемся перемешивании.

Е. Ж.

**73493 П. Способ старения вин и спиртных напитков.** Тотот (Procédé de vieillissement des vins et alcools. Totot C.). Франц. пат. 1031383, 23.06.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 11, 2555 (нем.)]

Вина и другие спиртные напитки пропускаются через серию фильтров, наполненных раздробленной вулканической породой, или выдерживаются несколько дней в бочках с находящейся в них данной породой при периодическом перемешивании.

Н. П.

**73494 П. Способ осветления вина** (Procédé pour la clarification des vins) [Arturo Morandi, Riserie Riunite,

S. P. A.), Франц. пат. 1073525, 27.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 5, 971 (франц.)]

В вино вносят необходимое кол-во соли инозитгексафосфорной к-ты, напр., инозитгексафосфат калия или натрия, или магния, или кальция и магния, в виде порошка или р-ра. По окончании обработки вино фильтруют с предварительной декантацией или без нее. Н. П.

См. также: Дрожжи 21114Бх. Пиво 21557Бх. Лимонная к-та 72034. Сточные воды пивоваренного произ-ва 72589

## ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

**73495. Развитие немецкой пищевой промышленности и ее связи с наукой о пищевых средствах.** Хаман (Die Entwicklung der deutschen Ernährungsindustrie und ihre Beziehungen zur Lebensmittelwissenschaft. Hamann Volker), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, 52, № 2, 39—42 (нем.)

**73496. Значение химии пищевых средств в торговле пищевыми продуктами животного происхождения.** Линднер (Die Bedeutung der Lebensmittelchemie für den Verkehr mit tierischen Lebensmitteln. Lindner A. F.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, 52, № 2, 34—39 (нем.)

**73497. Основные положения пищевой микробиологии.** Халворсон (Principles of food microbiology. Halvorson H. O.), J. Milk and Food Technol., 1953, 16, № 2, 73—76 (англ.)

**73498. Консервирование пищевых продуктов  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучами.** Куприянов (Zusammenfassende Übersichtsberichte. Lebensmittelkonservierung durch ionisierende Beta- und Gamma-Strahlen. Kuprianoff J.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, 100, № 4, 275—303 (нем.)

Подробный обзор опытов консервирования пищевых продуктов электронными  $\gamma$ -лучами и электромагнитными лучами (ультрафиолетовыми, рентгеновскими и  $\gamma$ -лучами). Рассматривается эффект облучения с точки зрения биологии, биофизики, физики и химии в зависимости от энергии, дозы, времени облучения, чувствительности и т-ры облучаемых объектов, соотношения воздуха вокруг и внутри продукта, тары (металлической, стеклянной, пластикатной). Приведены схемы и фото генераторов  $\beta$ -лучей, электронного ускорителя, установок для  $\gamma$ -излучения, таблицы летальных доз облучения. Библ. 61 назв. А. К.

**73499. Применение ионизирующих излучений для стерилизации пищевых продуктов.** Томсон (The use of ionizing radiations for the sterilizing of foodstuffs. Thomson A. G.), Food. Inds S. Africa, 1955, 8, № 4, 35, 37 (англ.)

Краткий обзор работ, проведенных в Англии и США.

**73500. Применение ионизирующего излучения в пищевой промышленности.** Шовен (L'utilisation des rayonnements ionisants dans l'industrie des denrées alimentaires. Chovin P.), Inds aliment. et agric., 1956, 73, № 5, 323—324 (франц.)

**73501. Стерилизация излучением.** Эрбейн (Sterilization through radiation. Urbain W. M.), Milk Plant Monthly, 1956, 45, № 2, 30, 32 (англ.)

**73502. Облучение пищевых продуктов.** Проктор (Food irradiation. Proctor Bernard E.), World Refrig., 1954, 5, № 7, 367—371, 394 (англ.)

Применение катодных лучей для стерилизации пищевых продуктов требует дорогостоящих установок, широкой проверки безвредности облученных продуктов на животных и дальнейшей углубленной работы по устранению нежелательных изменений вкуса и цвета про-

дуктов при облучении. Большое значение может иметь комбинированное действие облучения пищевых продуктов  $\gamma$ -лучами от радиоактивных отходов в реакторах с последующим хранением облученной продукции при низкой т-ре.

**73503. Замораживание пищевых продуктов в США.** Фокс (Frozen foods in the USA. Fox Howard), World Refrig., 1956, 7, № 4, 211—213 (англ.)

Краткое сообщение о заседании Конвенции пищевой холодильной промышленности в Нью-Йорке. В частности, отмечается быстрое развитие произ-ва замороженных продуктов в США, общее произ-во которых удвоилось за 1945—50 гг. и снова удвоилось за 1950—55 гг. Стоимость продукции быстрозамороженных продуктов возросла до 2.000 млн. долларов. Значительно увеличилось произ-во замороженного апельсинового сока и быстрозамороженного мяса. А. Е.

**73504. Исправления к статье: Голдблит, Проктор, Дейвисон, Оберл, Бейтс, Кан, Хаммерл, Кусмирек. «Влияние условий облучения на устойчивость микроорганизмов при холодном методе стерилизации консервов.»** (Correction. Goldblith S. A., Proctor B. E., Davison S., Oberle E. M., Bates C. J., Kan B., Hammerle O. A., Kusmierek B.), Nucleonics, 1955, 13, № 3, 82 (англ.)

К РЖХим, 1956, 38054. В реферате и статье вместо «восстанавливающим» действием радикала  $\text{HO}_2$  следует читать «окисляющим».

**73505. Исправление к статье: Гудинг, Ролф «Вакуумная контактная сушка пищевых продуктов между плитами». I. Первая оценка.** (Erratum. Goding E. G. B., Roolfe E. J.), J. Sci. Food. and Agric., 1955, 6, № 10, 640 (англ.)

**73506. Расчет показателей стерилизации применительно к консервируемым пищевым продуктам. II. Нагревание консервных банок в процессе стерилизации в автоклаве.** Гиллеспи (Estimation of sterilizing values of processes as applied to canned foods. II. Packs heating by conduction' complex processing conditions and value of coming-up time of retort. Gillespie T. G.), J. Sci. Food and Agric., 1953, 4, № 12, 553—565 (англ.)

Приводится метод расчета и таблицы для вычисления показателей стерилизации. Ч. I см. J. Sci. Food and Agric., 1951, 2, 107.

**73507. Изучение некоторых красных пигментов, образующихся при действии 2-тиобарбитуровой кислоты.** Дженингс, Данкли, Рейбер (Studies of certain red pigments formed from 2-thiobarbituric acid. Jennings W. G., Dunkley W. L., Reiber H. G.), Food Res. (Chicago), 1955, 20, № 1, 13—22 (англ.)

Доказана возможность определения степени окисления жиров, содержащихся в пищевых продуктах, по образованию красного пигмента при действии тиобарбитуровой к-ты (I). Описаны способы получения пигментов при взаимодействии I и окисленного жира молока, малонового альдегида и 2-сульфаниламидпиримидина. Эти пигменты дают одинаковые кривые поглощения с максимумом при 528—532 м $\mu$ , что, однако, не дает возможности считать их идентичными, так как некоторые структурные различия не вносят существенных изменений в кривые поглощения. Окисленные растительные масла (хлопковое, льняное и арахисовое) при действии I также приобретают красную окраску. При действии 1.5 н. HCl при 100° в течение 24—36 час. пигмент, образующийся малоновым альдегидом и I, разлагается. Спектрометрич. вычисления на основании спектрофотометрирования указывают, что этот пигмент образуется в результате эквимолекулярной р-ции без потери воды



Изолирован другой пигмент с максимумом поглощения в области 507 мμ, в котором 3 молекулы альдегида соединены с 1 молекулой тиабарбитуровой к-ты. Г. Н.

**73508. Прибор для одновременного определения воды и жира в различных продуктах.** Лауреску (Un dispozitiv pentru dozarea concomitentă a apei și a materiilor grase din diferite alimente. Laureescu C.), Rev. igienă, microbiol. și epidemiol., 1956, № 1, 88—92 (рум.)

Описан прибор и работа с ним для одновременного определения воды (>1%) и жиров в пищевых или других продуктах. Прибор состоит из: 1) генератора (стеклянная колба на 300 мл) паров р-рителя (бензол, толуол или ксилол), служащего сборником экстрагированного жира; 2) экстрактора типа Сокслета и 3) приспособления, состоящего из обратного холодильника и бюретки (10 мл) для улавливания воды. Определение воды и жиров продолжается 3—4 часа. Прибор позволяет в той же пробе определить обезжиренный остаток и аммиачный азот.

**73509. Химический метод определения никотиновой кислоты в пищевых продуктах.** Маркузе (Chimicna metoda oznaczania kwasu nikotynowego w produktach spożywczych. Markuze Zofia), Roczn. Państw. zakł. hig., 1956, 7, № 1, 21—34 (польск.; рез. русск., англ.)

Для определения содержания никотиновой к-ты (I) в некоторых пищевых продуктах модифицирован колориметрич. метод, основанный на р-ции I с ВгСN и анилином (II). Колориметрич. определение проводили по методу Мельника и Фильда; 5—10 г пробы, содержащей  $\geq 100 \mu\text{g}$  I, размешивают с 100 мл воды, нагревают на кипящей водяной бане 1 час, прибавляют 25 мл 1 н. HCl и снова нагревают при периодич. перемешивании 2 часа. Смесь охлаждают, нейтрализуют насыщ. р-ром NaOH в присутствии бромтимолового синего, количественно переносят в мерную колбу, доп. до метки водой, и центрифугируют. Определенный объем центрифугированного р-ра переносят в чашку, упаривают на кипящей водяной бане, конц. р-р количественно переносят в мерный цилиндр, доп. до 25 мл водой, добавляя 2 г уксуснокислого свинца и 10 мл фосфатного буфера (17,6 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и 6,67 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в 250 мл воды), перемешивают и центрифугируют. К 3 мл центрифугированного р-ра в цилиндре с притертой пробкой прибавляют 6 мл ВгСN и через 10 мин. 1 мл 4%-ного р-ра II. Фотоколориметрируют через 5—10 мин., применяя фиолетовый фильтр с макс. пропускательностью света с длиной волны 420 мμ. Одновременно колориметрируют контрольную пробу с II. Определено содержание I в пшенице, ржи, горохе, пшеничной и ржаной муке, пшеничном и ржаном хлебе, яичном порошке и дрожжах. При сравнительном определении I в дрожжах модифицированным и биологич. методами получены согласованные результаты. Содержание I в печеном хлебе из витаминизированной пшеничной муки составляет 93%. Кол-во I в пшенице в ~ 3 раза больше, чем во ржи; содержание I в муке зависит от помола.

J. Młodęcka  
**73510. О контроле цвета пищевых продуктов на производстве.** Слейтер (Color control is moving from lab to line. Slater Lloyd E.), Food. Engng., 1954, 26, № 4, 70—75, 172, 177 (англ.)

Краткий обзор развития оптич. техники, используемой при контроле качества пищевых продуктов и описание принципа работы спектрофотометров, электроколориметров, фотоэлектрич. микроколориметров, нефелометров, ультрафотометров и других оптич. приборов. В. Г.  
**73511. Однократные и двукратные пробы при органолептической сравнительной оценке продуктов.** Росслер, Бейкер, Эймерин (One-tailed and two-tailed tests in organoleptic comparisons. Roessler

E. B., Baker G. A., Amerine M. A.), Food Res., 1956, 21, № 1, 117—121 (англ.)

Предлагаются таблицы для спаренных и строенных проб для случаев, когда испытывается способность дегустаторов к определению качеств. различий между эксперим. образцом и стандартным, а также когда сравнивается качество или преимущества двух продуктов.

**73512. Применение ионообменников в пищевой промышленности.** Бартуш (Die Anwendung von Ionenaustauschern in der Lebensmittel-Industrie. Bartusch W.), Fette und Seifen, 1955, 57, № 6, 433—439 (нем.)

В подробном обзоре литературы изложены основы теории и техники применения ионообменников, в частности, в пищевой пром-сти (удаление из р-ров ионов загрязняющих в-в; получение полноценных в-в из разб. р-ров, проведение каталитич. процессов). Рассмотрено применение ионообменников в сахарной и крахмалопаточной пром-сти, в произ-ве фруктово-ягодных соков и сиропов, пектина, в молочной пром-сти, при изготовлении ликеро-водочных изделий и концентратов витаминов. Библи. 84 назв.

**73513. О механических сушилках в пищевой промышленности.** Вернон (Le séchage industriel dans ses applications aux industries alimentaires. Vernon M. G.), Inds agric. et aliment., 1954, 71, № 2, 135—140 (франц.)

Краткий обзор различных типов механич. сушилок, применяемых в пищевой пром-сти Франции (многоэтажной с перфорированными листами железа, ящичного типа, сушилки Гюйарда, ротационной и турбо-сушилок). Приводятся описание и схемы.

**73514. Мукомольное и хлебопекарное испытание пшеницы.** Грир (Milling and baking tests on trial wheats. Greer E. N.), J. Nat. Inst. Agric. Bot., 1955, 7, № 2, 291—296 (англ.)

Приводятся результаты мукомольного и хлебопекарного испытания 12 сортов пшеницы сравнительно с 3 контрольными сортами.

**73515. Поправки к статье: «Bacillus putrificus».** (Berichtigung zu «Bacillus putrificus».) Schweiz. Milchzeitung, 1953, 79, № 100, 647 (нем.)

Обсуждается ряд неточностей и ошибок, допущенных в статье. См. РЖХим, 1955, 1499.

**73516. Сравнение методов определения железа в зерновых продуктах.** Салун И. П., Сб. науч. работ. Моск. ин-т нар. х-ва, 1956, № 8, 235—243

Приведено сравнительное определение Fe в гречневой крупе (ядрице) 4 колориметрич. методами: 1) с водн. р-ром KSCN (пропись Гедройца); 2) после озоления продукта с азотнокислым магнием; 3) с сульфосалициловой к-той по Лиозину; 4) колориметрированием закисных солей Fe. Окраска измерялась с помощью цветомера (Ц-3А). Для каждого метода предварительно были построены стандартные кривые по р-рам  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Исследованием установлено, что способ озоления не оказывает большого влияния на результаты определения Fe в крупе; неустойчивые результаты получаются при озолении с азотнокислым магнием, которое, кроме того, затруднительно. Колориметрирование с сульфосалициловой к-той малочувствительно. При определении с ад,д-дипиридилем не установлена степень подщелачивания р-ра для получения слабосиней р-ции. Рекомендуется следующая пропись для колич. определения Fe в зерновых продуктах. Навеску в 5—10 г озолить в фарфоровом тигле, перенести в фарфоровую чашку, залить 20 мл 25%-ной HCl и выдерживать 30 мин, на кипящей водяной бане. Горячий р-р фильтруют в мерную колбу (100—150 мл), осадок промывают несколько раз, фильтр вместе с ним сжигают, обрабатывают золу 10%-ной HCl, сливая ее в

ту же колбу через фильтр и, доведя р-р водой до метки, переносят 50 мл в мерную колбу (100 мл), добавляют 5 мл 0,5%-ного р-ра  $KMnO_4$  и разб.  $HNO_3$  (30 мл к-ты на 100 мл воды) для окисления закисных соединений Fe. Добавляют 5 мл 10%-ного р-ра  $KSCN$ , доводят водой до метки и колориметрируют. А. Е.

**73517. Использование анализатора Картера для определения содержания сорных семян и посторонних примесей в рисе-сырце. Смит** (The use of the Carter Dockage Tester to remove weed seeds and other foreign material from rough rice. Smith W. D.), Rice J., 1955, 58, № 9, 26—27 (англ.)

При анализе риса-сырца на содержание сорных семян и других посторонних примесей рекомендуется применять аппарат Картера, содержащий набор сит, комбинируемых при очистке риса в зависимости от разновидности семян, с учетом веса, величины и формы сорняков и риса. Легкие примеси отделяются воздушным дутьем. Вес образца 1 кг. Приводится таблица набора сит для различных сортов риса. В. Б.

**73518. Лупин как сырье для макаронной промышленности. Карачоньи** (A csillagfűrt mint tésztaipari nyersanyag. Karácsonyi László), Elelm. ipar., 1954, 8, № 9, 260—265 (венг.)

Сообщается о заводских опытах добавления муки из лупина (*Lupinus luteus*) в тесто взамен яиц при изготовлении макаронных изделий. Г. Ю.

**73519. О распознавании муки из проросшего зерна. Леммерцаль** (Wie erkenne ich auswuchsgeschädigtes Mehl? Lemmerzahl J.), Bäcker und Konditor, 1956, 10, № 2, 15—17 (нем.)

Рекомендуется «декстриновый» метод в качестве простого средства для распознавания ржаной муки из проросшего зерна. Болтушка из 10 г исследуемой муки и 2 г чистого декстрина с 1 л воды настаивается при комнатной т-ре в течение 8 час., после чего ее взбалтывают и фильтруют через складчатый фильтр. Берут 20 мл фильтрата, добавляют к нему 0,6 мл 0,05 н. р-ра иода в иодистом калии, тщательно перемешивают и цветовой тон р-ра сравнивают с приготовленными эталонами, определяя по ним «декстриновое» число муки. «Декстриновое» числа 15—19 указывают на небольшое, 20—24 — на среднее, 25 — на большое кол-во проросших зерен в партии зерна, из которой получена данная мука. На основании полученных данных устанавливают режим тестоведения, повышая кол-во муки для заквашивания с увеличением в ней проросших зерен. А. Е.

**73520. Определение хлебопекарных качеств пшеничной муки. Часть 2. Хагберг** (Baking tests for wheat flours. Part II. Hagberg Sven), Bakerts Digest, 1953, 27, № 6, 28—30, 37 (англ.)

Приводится рецептура и описание двух способов опытной выпечки хлеба из слабой и сильной пшеничной муки с оценкой качества выпеченного хлеба. Предыдущее сообщение РЖХим, 1956, 60226. А. Е.

**73521. Веса А. Топена для определения качества муки. Симон** (La balance qualitative A. Taupin. Simon Jacques), Techn. meunière, 1955, № 52, 5—7 (франц.)

Образец теста подвергают сжатию с восстановлением части работы начальной деформации. Чувствительность определений  $\pm 2\%$ . Заменяя воду для замеса теста спец. р-ром, можно определить поправку на биостабильность. Дан фотоснимок аппарата и описание метода. В. М.

**73522. Об оценке качества муки по величине W, определяемой альвеографом. Марселль** (Kritische Betrachtungen zum Problem der Mehlqualitäts-Klassifizierung durch den W-Wert des Alveographen. Marcelle A.), Getreide und Mehl, 1955, 5, № 9, 65—69 (нем.)

Оценка хлебопекарных свойств пшеничной муки по величине W, определяемой альвеографом Шопена, узаконенная во Франции как основной показатель качества муки, не удовлетворяет хлебопекарную пром-сть, так как не учитывает процесса изменения эластичности теста при его приготовлении в условиях произ-ва. Необходимо проведение пробных выпечек, которые подтверждали бы результаты показаний альвеографа, поскольку по величине W муки нельзя судить о качестве выпекаемого из нее хлеба. Р. Т.

**73523. Получение химических продуктов из канадской пшеницы. Кнелманн** (Chemicals from canadian wheat. Knellmann F. H.), Canad. Chem. Process., 1955, 39, № 9, 32—34, 36 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 49123.

**73524. Ускорение процесса приготовления пшеничного теста. Лапшина Т. Б.**, Сб. работ студ. науч. о-ва Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 1, 3—13

Исследовалось влияние повышения т-ры опары и теста на время брожения, качество теста и выпеченного из него хлеба. Опытными выпечками простых батонов (0,5 кг) из пшеничной муки 1-го сорта, в которых варьировали т-ры опары теста (28—29°; 31—32°; 34—35°), установлено, что брожение опары при 28—29° происходит замедленно, причем увеличиваются потери сухих в-в муки при брожении и снижается качество батонов. Брожение опары и теста при 34—35° также целесообразно, так как приводит к ухудшению физ. свойств теста, заметно снижающему качество батонов; кроме того потери сухих в-в также увеличиваются в удлинняется время брожения опары и теста. Рекомендуется для пшеничной муки 1-го сорта с нормальной хлебопекарной характеристикой постановка опары при 31—32° и замес теста при 28—29°. А. Е.

**73525. Изучение хлебопечения (VIII). Свойства кислотообразующих бактерий теста и методы, предохраняющие от закисания. Мацумото, Иосикава, Хагхира** (パン酸培に関する研究. 第8報. Dough酸敗菌の生理及其防止策. 松本博, 吉川美津子, 萩平 聡美), 醸酵工學雜誌, 1954, 32, № 1, 20—24 (япон.; рез. англ.)

Часть VII см. РЖХим, 1956, 70311.

**73526. Влияние бромата калия на физические свойства сдобного теста. Юрковская О. А.**, Сб. работ студ. науч. о-ва, Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 1, 21—29

Проведены лабор. опыты для установления значения и дозировки бромата калия, добавляемого к сдобному тесту из пшеничной муки 1-го сорта для улучшения его консистенции. Показано, что добавление в тесто маргарина при обычном кол-ве воды снижает водоудерживающую способность муки и разжижает тесто. Расплаваемость шарика теста увеличивается при добавлении 5—10% жира соответственно на 9,3 и 12,8%, а вязкость теста уменьшается на 26,3 и 37,7% по сравнению с тестом без жира. При уменьшении кол-ва воды (в 0,6 раза к весу жира) консистенция теста с жиром приближается к норме. При добавлении бромата калия (0,0015% к весу муки) в тесто с жиром (10%) физ. свойства его улучшаются, распаваемость шарика теста уменьшилась на 9,5%, а вязкость теста повысилась на 10,6% по сравнению с тестом, приготовленным с жиром без улучшителя. То же наблюдалось и при добавлении в тесто сахара (5 и 10%), ухудшающем физ. свойства теста. При изготовлении теста с меньшим кол-вом воды по сравнению с обычным (в 0,4 раза к весу сахара) добавление 0,0015% бромата калия при 10% сахара уменьшило распаваемость шарика теста на 13% и повысило его вязкость на 12,5%. А. Е.

**73527. Сравнение действия бромата и стеарил-2-лактата кальция на качество хлеба. Томпсон, Бад-**

демейер (A comparison of the effects of bromate and calcium stearyl-2 lactylate on bread quality Thompson J. B., Buddemeyer B. D.), Cereal Chem., 1955, 32, № 6, 493—498 (англ.)

Показано, что добавление в тесто стеарил-2-лактилата кальция (I) дает результат, близкий к действию бромата калия (II). Эти улучшители увеличивают объем хлеба, повышают сжимаемость мякиса и улучшают качество хлеба по органолептической оценке. I прибавляется в тесто в значительно большем количестве, чем II (приблизительно в 200 раз). Совместное прибавление I и II обнаруживает аддитивность действия обоих улучшителей. Различие между действием этих улучшителей состоит в том, что I оказывает влияние на тесто с самого начала тестоведения, сообщая тесту устойчивость при брожении, II проявляет свое действие только после начала брожения.

С. П.

73528. Хлеб с обезжиренным молоком. Штефан, Гёттше (Brot unter Zusatz von Buttermilch. Stephan H., Göttische E. A.), Brot und Gebäck, 1955, 9, № 12, 204—206 (нем.)

Для определения условий применения обезжиренного молока (рН 4,29; воды 92%, белковых в-в 3,4%, молочного сахара 3,5%, жира 0,5%, минер. в-в 0,6%) в качестве добавочного продукта в хлебе проведено несколько опытных выпечек ржаного и ржано-пшеничного хлеба, в результате которых установлено ухудшение свойств теста при некотором увеличении выхода теста и хлеба. Снижение кол-ва заквашиваемого теста при добавлении молока отрицательно повлияло на качество теста и вкус хлеба. При добавлении молока в тесто при его заквашивании значительно возрастает его кислотность и мякиш хлеба менее эластичен, чем при заквашивании на воде; вкус хлеба сильно кислый или горький. Поэтому не следует добавлять  $> \frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  молока от кол-ва воды, расходуемой на приготовление теста. Лучшие результаты получены со смешанной мукой (60% ржаной и 40% пшеничной) и с переработкой молока в заварке с водой и пшеничной мукой (выход 200), выдерживаемой 3 часа при 25°.

А. Е.

73529. Хлеб с водорослями. Киршник (Algenmehlhaltiges Brot («A-Brot»), Kirschnick Heinz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 9, 245—246 (нем.)

В связи с производством в ФРГ ржаного хлеба с примесью 2% муки из водорослей («A-Brot») обсуждается вопрос о допустимости бесконтрольной продажи продукта, содержащего J и ряд мало исследованных в-в (альгиновая к-та, ламинарин, фукоидин и др.), и о необходимости физиологич. опытов. Хим. состав муки из водорослей «виталя» (в %): влажность 10,7; сырого белка 5,7; сырого жира 2,6; клетчатки 7,0; безазотистых экстрактивных в-в 58,6; золы 15,4. В составе углеводов (в %): альгиновой к-ты 23,7; маннита 4,2; метилпентозанов 7,0; ламинарина 9,3; прочих углеводов 14,4. Кроме того, в золе найдено (в %): Al—3,25; K—3,25; Ca—3,08; Na—1,4; Mg—0,45; Fe—0,24; Mn—0,051; Zn—0,008; Ni—0,002; Co—0,0004; Cu—0,00032; Cl—1,83; N—1,4; S—1,35; P—0,135; B—0,069; J—0,06; Br—0,018 и в виде следов: F, Si, C, Ru, Se, Ni, Ba, Sr, а из витаминов (в мг/г) A—200; D—4; E—3; B<sub>1</sub> и B<sub>2</sub>—13; C—80 и витамин B<sub>12</sub>.

А. Е.

73530. О сухом молоке для хлеба.—(Milk in bread.—), Austral. J. Dairy Technol., 1956, 2, № 1, 17—19 (англ.)

Приводятся требования австралийского стандарта к сухому молоку для хлебопечения: 1) цвет порошка должен быть белым или слегка кремовым без коричневого или желтого оттенков, свойственных перегретому молоку; 2) вкус и запах—сладкий, чистый без горечи, салостного, рыбного или других посторонних привкусов и запахов; 3) содержание влаги  $\leq 5\%$ ; 4) при раство-

рении 1 ч. порошка в 10 ч. дистилл. воды титруемая кислотность 0,12—0,20%; 5) общее содержание жира  $\geq 4,5\%$ ; 6) содержание моноглицеридов в молоке, высушенном на вальцевой сушилке  $\geq 0,4\%$ , на распылительной  $\geq 1,5\%$ ; 7) кол-во осадка посторонних и пригорелых частиц, определяемое по методу Американского ин-та сухого молока (A. D. M. I.), не должно превышать указанное на диске № 4 фотопронта; 8) молоко до приготовления порошка должно быть пастеризовано в течение 30 мин. при 82,2°, что проверяется в молочном порошке пробой на белковую мусть или другой подходящей пробой на денатурацию белковых в-в; 9) допускается  $\leq 2\,000\,000$  микроорганизмов в 1 г сухого молока. Дается пропись методов определения влажности, содержания жира и моноглицеридов, пробы на осадок и белковую мусть, а также рецептура и способ пробной выпечки хлеба. Отмечается, что в Австралии расходуется в хлебопечении  $> 1000$  т молочного порошка.

А. Е.

73531. Сравнительная оценка технологии городских булок. Можейко О. Ф., Сб. работ студ. науч. о-ва, Ленингр. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1956, № 1, 14—20

Проведены опытные выпечки булок из трех образцов пшеничной муки 1-го сорта для выяснения влияния обминки опары на качество хлеба. Испытано 3 способа: 1) тесто готовилось без обминки опары, 2) опара обминалась 1 раз после 2 час. брожения, 3) опара обминалась 2 раза: через 1,5 и 2,5 часа брожения. Установлено, что двухкратная обминка опары значительно улучшает физ. свойства теста и качество булок: объем увеличивается на 9,4%, пористость на 2%, структура пор улучшается. Особо отмечается улучшение внешнего вида булок.

А. Е.

73532. Метод определения молочной кислоты в закваске, тесте и хлебе. Княгиничев М. И., Болховитина Ю. Р., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, 12, 69—78

На основании проведенных опытов предлагается метод определения молочной к-ты (I) в закваске, тесте и хлебе, основанный на экстрагировании и отгонке летучих к-т с эфирно-спиртовой смесью, переводе I в молочнокислый барий и титровании 0,01 н. HCl с бромфеноловым синим до появления желто-зеленого окрашивания. Приводится подробная пропись метода, схема и описание прибора для отгонки эфира, спирта и летучих к-т, а также результаты исследований влияния их ускоренной отгонки, различных факторов, влияющих на осаждаемость коллоидов из экстрактов и подкисления теста на кол-во определяемой I. Отмечается простота метода и доступность его для заводских лабораторий.

А. Е.

73533. Об улучшении методов определения вкуса хлеба. Томас, Роте (Die gegenwärtige Feststellung des Brotgeschmackes und Wege zu ihrer Verbesserung. Thomas B., Rothe M.), Brot und Gebäck, 1956, 10, № 3, 64—66 (нем.)

Указывается на недостаточное внимание к вкусовой оценке хлеба и на необходимость изучения в-в, определяющих его вкус и аромат для объективной оценки вкуса хлеба. Проведенными исследованиями установлено, что органич. ароматич. в-ва мякиса ржаного хлеба экстрагируются эфиром. Хроматографирование эфирной вытяжки показало, что ароматич. в-ва состоят из четырех разных соединений, содержащих карбонильные группы. Содержание этих ароматич. в-в в ржаном хлебе составляет 0,1 мг%; они легко разлагаются даже при температуре  $\sim 20^\circ$ .

Б. З.

73534. Основы хранения плодов. Траут (The principles of fruit storage. Trout S. A.), Refrig. J., 1956, 9, № 8, 21, 23, 25, 29, 31, 33, 35, 37 (англ.)

Изложены основные положения хранения плодов.



Описан механизм дыхания плодов после уборки и способы замедления этого процесса во время хранения — применение низких т-р, нанесение защитных покрытий на плоды, контроль состава воздуха в камерах плодохранилища; рекомендуются оптимальные т-ры хранения: 10—13° для тропич. плодов; 4,5—10° для цитрусовых; от —1 до +2° для косточковых. Обоснована необходимость и описаны способы предварительного охлаждения собранных плодов перед закладкой на хранение: а) охлажденной водой; б) выдерживанием в вакууме (применяется для зеленых овощей); в) охлажденным воздухом (туннельное охлаждение), циркулирующим в туннеле, через который на конвейере пропускаются плоды. Отмечена необходимость очистки воздуха в плодохранилищах от летучих в-в (этилен, сложные эфиры, летучие эфирные масла), выделяемых плодами в процессе хранения, для чего применяют активированный уголь или обертки, пропитанные минер. маслом. Приведено использование озона и УФ-ламп для борьбы с плесневением плодов. Кратко описаны опыты и отмечена возможность удлинения сроков хранения плодов облучением ионизирующим излучением. М. Р.

**73535. Влияние предварительной обработки химическими реагентами и упаковки в полиэтиленовые пакеты на лежкость грейпфрутов.** Хардинг, Луц, Радспиннер, Санди (Influence of chemical treatments and polyethylene bags on keeping quality of florida grapefruit. Harding Paul L., Lutz J. M., Radspinner W. A., Sunday Millard B.), Citrus Ind., 1955, 36, № 11, 10—11, 13—14 (англ.)

Опытами установлена возможность удовлетворительного хранения грейпфрутов при 0° в течение ~ 4 недель. Обработка плодов перед закладкой на хранение р-рами хим. препаратов: а) «Доуайсайд А» (ортофенил-фенолят натрия) + уротропина и б) 2-аминопиридин-пирролидин — несколько задержала загнивание плодов, но существенного удлинения сроков хранения не дала. Мякоть плодов, хранившихся при 0° в полиэтиленовых пакетах, уложенных в картонные ящики, приобрела рыхлую консистенцию; для регулирования содержания CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> внутри пакетов с плодами герметичность их укупорки в процессе хранения периодически нарушалась; в противном случае плоды приобретали посторонний привкус. М. Р.

**73536. Влияние относительной влажности и скорости циркуляции воздуха на качество винограда «Мускат Гамбургский» при холодном хранении.** Гак (Influence de l'humidité relative et de la vitesse de circulation de l'air sur la conservation du raisin Muscat de Hambourg, en frigorifique. Gac Andre), Rev. gén. froid, 1954, 31, № 729—733 (франц.)

Виноград сорта «Мускат Гамбургский», хранившийся в течение 28 дней при 0° и при относительной влажности воздуха 0,8, почти полностью сохранил свой натуральный вкус, аромат, окраску и консистенцию. Потери в весе в этих условиях незначительны. Отмечено, что при циркуляции воздуха со скоростью 1 мм/сек виноград быстрее старел, чем при 0,4 мм/сек. И. Б.

**73537. Успехи в изучении сушки плодов и овощей в Англии.** Барнелл, Гудинг, Уэйджер (Progress of research in the United Kingdom on fruit and vegetable dehydration. Barnell H. R., Gooding E. G. B., Wager H. G.), Food Technol., 1955, 9, № 4, 168—172 (англ.)

Обзор н.-и. работ, проведенных в Англии за последние годы, по усовершенствованию способов сушки плодов и овощей. Исследовалось окислительное прогоркание и разрушение каротиноидов, р-ции неферментативного потемнения и факторы, изменяющие структуру фруктов и овощей при их сушке и хранении. Проводились опыты по сушке плодов и овощей воздухом и в вакуум-контактном аппарате, в котором сушка произ-

водится между нагретыми плитами; уточнялись условия бланширования, сульфитации и прессования овощей в блоки. Библ. 7 назв. А. Е.

**73538. Опыты замораживания зеленого горошка.** Николайсен, Николайсен-Скупин (Ergebnisse von Erbsengefrierversuchen. Nicolaisen N. P., Nicolaisen-Scupin L.), Kältetechnik, 1955, 7, № 7, 191—194 (нем.)

Исследованием 24 сортов зеленого горошка установлено, что величина и вес горошин, как и их выход, не являются показателями их качества, а зависят от сортовых особенностей растения. Напр., средний вес 1000 горошин равен 236 г, при колебаниях для отдельных сортов от 147 до 329 г. Для производственной оценки более важно определение степени созревания горошка, устанавливаемой по его твердости с помощью текстурометра, так как определение цвета тоже не дает положительных результатов. В зависимости от степени созревания стручков показания текстурометра колебались от 73,0 до 168,25. Показания рефрактометра (9,8—15,2%) и величина горошин находятся в прямой связи с показателями твердости. В результате бланширования горошка и связанного с ним увеличения влажности значительно изменяется в нем содержание сухих в-в. Это изменение различно для разных сортов гороха. При хранении замороженного горошка снова возрастает в нем кол-во сухих в-в вследствие сильного вымораживания воды. Здесь также отмечены сортовые различия. А. Е.

**73539. Консервирование капустных овощей замораживанием.** Сайкс, Тинели (Preservation of brassicas by freezing. Sykes S. M., Tinsley L. J.), Austral. Food Manufact., 1956, 25, № 8, 62, 64 (англ.)

Приводятся результаты исследований по замораживанию брокколи (9 сортов), брюссельской (7 сортов) и цветной капусты (11 сортов). Качеств. изменения образцов (цвет, консистенция, вкус) устанавливались органолептически через определенные сроки хранения при —18 и —20°. Кроме того, определялось содержание в них аскорбиновой кислоты. А. Е.

**73540. Механизация квашения капусты.** Усатюк М., Шустров В., Сов. торговля, 1955, № 9, 20—24

Разобран существующий способ квашения капусты, отмечены его недостатки и предложена рационализация и механизация произ-ва. Рекомендуются мероприятия по организации доставки капусты, обеспечивающие миним. повреждения кочанов капусты, что влечет сокращение отходов при переработке. Брожение и хранение готовой квашеной капусты должны вестись при различных температурных условиях и в различных помещениях. Подготовительные операции проводятся на транспортерах, подающих сырье в шинковки. Измельченная капуста поступает в передвижные чаны емкостью 1,5 т, помещаемые в бродительную камеру, где в течение 3—5 суток при 23—25° содержание молочной к-ты в капусте достигает 0,6—0,8%, продукт сохраняет 1,8—2,1% сахаров и витамин С и приобретает высокие вкусовые качества. Готовая квашеная капуста расфасовывается в бочки и стеклянную тару и хранится в холодильных камерах с нулевой т-рой. Проведенные исследования показали, что после 9-месячного хранения капуста содержала: сахаров 2,54%, молочной к-ты 1,06% и витамина С 38 мг% и при дегустации получила отличную оценку. Приведены экономич. показатели предложенного способа квашения капусты. М. Р.

**73541. Производство овощных консервов в Великобритании.** 6. Сельдерей. Харди (Vegetables for the canner. 6. Celdery. Hardy Eric), Canning and Packing, 1956, 26, № 305, 6 (англ.)

Приводится перечень и характеристика консервных сортов сельдерея, выращиваемых в Великобритании. Описана технология консервирования, применяемая на

английских консервных з-дах. Последовательность производственных операций: мойка, резка, бланширование 3—4 мин. при 77° в 1—2%-ном р-ре лимонной к-ты с перемешиванием для удаления остатков земли с продукта, тщательное охлаждение после бланширования во избежание размягчения тканей и сохранения «хруста», консистенции, укладка в банки (нелакированные) вручную, заливка 2%-ным соевым р-ром, экстаутирование 6 мин. при 79,5°, стерилизация 20 мин. при 115,5°. Сельдерей содержит соли Са, Р, Fe и витамин С. Приводятся несколько рецептов блюд с использованием сельдерея. М. Р.

**73542. Современное направление в области тепловой стерилизации консервов.** Гиллеспи (Modern trends in sterilization by heat. Gillespy T. G.), Food Technol., 1956, 8, № 1, 29, 31, 33 (англ.)

Приводятся содержание доклада, зачитанного в 1954 г. на съезде Ассоциации научных работников (Англия) по консервированию и замораживанию плодов и овощей. Дается анализ факторов, на основании которых производится разработка режимов стерилизации, их координирование; практич. примеры (горошек, бобы в томатном соусе). Отмечается ясно выраженное направление по пути повышения т-ры и сокращения срока стерилизации; в связи с этим указывается на перспективность «асептич.» метода консервирования, допускающего применение очень высоких т-р и соответствующее сокращение продолжительности, что значительно повышает сохранность натуральных качеств продукта. Дана картина будущего з-да, вырабатывающего консервы из горошка по асептич. методу, на основе оборудования, внедренного в пром-сть в США. М. Р.

**73543. Влияние производственных операций на пищевую ценность консервированных плодов гуаявы и хлебного дерева (Artocarpus integrifolia).** Прутки, Лал, Дхонешваркар, Магар (Effect of processing operations of the nutritive value of canned guava and jack fruit. Pruthi J. S., Lal Girdhari, Dhoneshwarkar G. A., Magar N. G.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1955, 18, № 4, 236—240 (англ.)

Описаны опыты по консервированию указанных тропич. индийских плодов, проведенные Центральным научно-исследовательским институтом пищевой технологии (г. Майсор), совместно с Институтом науки (г. Бомбей), с целью установления степени сохранности витаминов в процессе переработки. Приводятся данные анализов образцов, проведенных непосредственно после консервирования и по прошествии 24 час., на содержание аскорбиновой к-ты, каротина, сахаров и степени их инверсии, белков, к-т и минер. солей — Са, Fe, Р. Установлено отсутствие изменений в содержании каротина; сохранность аскорбиновой к-ты составляла 76,9% для плодов гуаявы и 89,9% для плодов хлебного дерева. Отмечено отсутствие существенных изменений в содержании остальных питательных веществ. М. Р.

**73544. IV-ый Международный конгресс по плодовым сокам 28—31 мая 1956 г.** (IV. Internationaler Frucht-saft-Kongress 1956. 28—31 Mai 1956.), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1956, 41, № 11, 219—225 (нем.)

**73545. Германский конгресс по плодовым сокам и напиткам в Штутгарте.** (Deutscher Kongress für Süßmost und Obstgetränke in Stuttgart.), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1956, 41, № 11, 225—226 (нем.)

**73546. Изучение производства сока цитрусовых плодов натсумикана (сорт мандаринов) (VI). Определение терпенов в соке.** VII. Определение витамина Р (флавоноидов) в соке. Номура (夏蜜柑果汁製造に關する基礎的研究. 第6報. 果汁中に混在するテルペン類の檢出について. 第7報. 果汁中のビタミンP (フラバノイド) について. 野村男次), 醸酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, 31, № 6, 228—230; № 7, 271—275 (япон.; рез. англ.)

Изучены изменения сока натсумикана при хранении на воздухе, связанные с окислением и появлением неприятных запаха и вкуса. Определено кол-во терпенов двумя методами: хроматографией на бумаге и с применением фильтровальной бумаги, пропитанной  $H_2SiO_3$ . Второй метод более прост в выполнении и рекомендован для определения терпенов, но оба метода дают не вполне удовлетворительные результаты при разделении гераниола,  $\alpha$ -терпинеола и  $\alpha$ -линалоола. VII. Описаны хроматографич. анализ гесперидина и нарингина и новый колориметрич. метод их определения с применением шел. диэтиленгликоля. Этим методом исследовано распределение флавонов в различных тканях японских цитрусовых плодов. Часть V см. РЖХим, 1956, 70329. В. Г.

**73547. Облучение концентратов апельсинового сока микроволнами для инактивации ферментов.** Копсон (Microwave irradiation of orange juice concentrate for enzyme inactivation. Copson David A.), Food Technol., 1954, 8, № 9, 397—399 (англ.)

Пектинметилэстераза была инактивирована в концентратах апельсинового сока микроволнами от магнетрона. Концентрат подвергался облучению от спиральной антенны, работающей по принципу противотока. Конструкция аппарата позволяет быстро нагревать продукт при инактивации ферментов и затем быстро охлаждать, чтобы избежать побочных явлений нагрева. Активность пектинметилэстеразы рассчитывалась по кол-ву щелочи, необходимой для нейтрализации карбоксильных групп, отщепляемых ферментом от молекул пектина. Г. П.

**73548. Изготовление виноградного сока высокой концентрации.** (Quick frozen grape juice is becoming a popular drink.—), Food Inds S. Africa, 1954, 7, № 6, 41—43, 45, 47 (англ.)

Подробное описание технологии произ-ва концентрата виноградного сока путем вымораживания: 1) получение виноградного сока плотностью 16° Бр.; 2) концентрирование до 30° Бр.; 3) удаление пектиновых в-в; 4) фильтрование; 5) инактивация ферментов; 6) концентрирование под вакуумом до 74,9° Бр. Конц. сок имеет хороший аромат и может храниться в течение года при ~ 2°. А. С.

**73549. Значение ферментативного окисления фруктовых соков.** (Die Bedeutung der enzymatischen Oxydation unserer Fruchtsäfte), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1954, 63, № 24, 494—497 (нем.)

Рассмотрено влияние pH, ионов металлов и витаминов. Инактивирование ферментов легче осуществляется в кислых соках. Оптим. область pH для полифенолаз лежит в пределах 4—7. Ионы Си и Fe играют большую и отрицательную роль в окислительных процессах, происходящих в соках. Особое значение имеют витамины. Положительное влияние имеет аскорбиновая к-та, отрицательное — витамин В<sub>1</sub>. Практич. выводы: 1) сырье для соков должно быть здоровым и перерабатываться по возможности в отсутствие воздуха; 2) нагревание соков следует производить быстро при т-рах, разрушающих ферменты (напр., при 85° в течение 10 сек.); 3) всякая дополнительная обработка соков должна производиться только после нагревания, так же как и приготовление концентратов; 4) разлив в бутылки следует производить в отсутствие воздуха. См. также РЖХим, 1956, 60269. А. Е.

**73550. Химические консерванты фруктовых соков.** Андерс (Chemische Konservierungsmittel für Fruchtsäfte. Anders Heinz), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 4, 103—104 (нем.)

Допускается применение консервантов в следующих кол-вах (в мг на 100 г фруктового сока): бензойной к-ты 130; бензоата натрия 180; муравьиной к-ты (100%-ной) 250; сернистой к-ты 125; парахлорбензойной к-ты 80; пиросульфита калия 435; эфиров (этиловый

эф. параоксисбензойной к-ты), включая соединения натрия, а также в смесях — 90. Кол-во муравьиной к-ты повышается до 40 мг на 100 г при консервировании вишневого, апельсинового и лимонного соков. Неорганич. в-ва мало применяются для консервирования соков. Фтористая к-та в настоящее время запрещена. Наиболее распространено применение сернистой к-ты и ее солей, хотя в присутствии сахаров они быстро переходят в неактивную форму. К этому следует прибавить заметный запах и возможное окисление воздухом до серной к-ты. Из органич. консервантов наиболее распространены муравьиная к-та, бензойная к-та и ее производные. А. Е.

**73551. Изменения содержания аскорбиновой кислоты в апельсиновом соке при его концентрировании и сушке.** Сиддапа, Бхатия, Лал (Changes in the ascorbic acid content of orange juice during its concentration and conversion into orange juice powder. Siddappa G. S., Bhatia H. S., Lal Girdhari), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B-C) 15, № 1, C28—C32 (англ.)

Опыты проводились с тремя сортами индийских апельсинов (Coorg, Nagpur и Sathgudi), сок которых сгущали в вакууме до 72° Бр. или высушивали в порошок запатентованным методом. В концентратах апельсинового сока из сорта Coorg аскорбиновая к-та сохранилась на 85—90%. Концентраты Sathgudi содержали больше аскорбиновой к-ты, чем концентраты двух других сортов апельсинов: соответственно 300—380 мг% и 120—290 и 90—120 мг%. Отмечено быстрое разрушение аскорбиновой к-ты в концентратах апельсиновых соков при хранении в обычных условиях: 70% потерь за 4 месяца хранения при 24—30°. Потеря аскорбиновой к-ты не наблюдалась при 2—5°. При сушке апельсинового сока в вакуум-сушилке установлено 31,3—57,4% потерь аскорбиновой к-ты, а в обычной камерной сушилке 100% аскорбиновой к-ты было разрушено.

А. Е.

**73552. Измерение цвета для сортировки пищевых продуктов по качеству.** Ханд, Робинсон, Вишнетский, Рансфорд (Color measurements application to food quality grades. Hand David B., Robinson W. B., Wishnetsky Theodore, Ransford J. R.), J. Agric. and Food Chem., 1953, 1, № 20, 1209—1212 (англ.)

Исследовалась возможность сортировки пищевых продуктов, для которых цвет играет важную роль при оценке качества, с помощью спец. инструментов, дающих цифровое выражение отраженных цветов. Объектами исследования служили томатный сок, срезы очищ. от кожуры яблок, персиковое пюре. За стандартный показатель цвета принималась шкала визуальной оценки продукта. Оценка продуктов по отраженному цвету производилась с применением тристимулярной колориметрии, характеризующей цвет преобладающей длиной волны, чистотой и фотометрич. яркостью; по величине отражения при одной длине волны, или двух различных длинах волн, с подсчетом соотношения между показателями двух различных волн. Проверялась идентичность показаний различных инструментов на одном объекте. Опыты показали, что при характеристике цвета пищевых продуктов наиболее достоверные результаты получаются при стимулярной колориметрии, или же при замерах отражения двух различных длин волн. Оценка по отраженному цвету при одной длине волны не имеет преимуществ по сравнению с оценкой на глаз. Вне зависимости от применяемого инструмента, замеры отражений не могут быть выражены в абсолютных единицах. Характеристика качества цвета зависит от особенностей исследуемого продукта, так для томатного сока основным является оттенок, характеризующий преобладающей длиной волны, для срезов яблок — фотометрич. яркость, для персикового пюре — чистота,

характеризуемая величиной поглощения. Одно из трех измерений может служить в определенных случаях для оценки качества цвета продукта. В. Б.

**73553. Об изменении цвета земляничного желе.** Декаро, Левингстон, Феллерс (Color changes in strawberry jellies. Decareau Robert V., Livingston Cideon E., Fellers Carl R.), Food Technol., 1956, 10, № 3, 125—128 (англ.)

Изменение цвета 12 сортов земляники в процессе приготовления и хранения желе исследовалось по колич. определению пигмента (3-моноглюкозида пеларгонидина) и фотометрич. измерением яркости. Кроме того, проверено защитное действие трех сахаров, фосфатов и клюквенного сока. Найдена прямая зависимость между суммарной т-рой нагревания земляничного сока при его концентрировании с сахаром в вакууме и потерей пигмента и яркости. Последняя снижалась с уменьшением кол-ва пигмента и увеличением поглощения УФ-лучей (285 мμ), свидетельствующем о распаде сахаров. Установлено, что при нагревании сока до 60° не происходит значительного разрушения пигмента. Начальный цвет земляники с сахаром в свежем или замороженном виде, а также концентратов земляничного сока, полученных в вакууме, быстро теряется при хранении при 37,7°. Изменения в составе сахаров, как и добавка фосфатов и клюквенного сока, не оказывают заметного влияния на скорость потери цвета. А. Е.

**73554. Изучение грецких орехов I. Оценка цвета оболочки ядра.** Рокленд, Слодовская, Луксингер (Studies on English (Persian) walnuts, Juglans regia. I. Evaluation of skin color in shelled walnuts. Rockland Louis B., Slodowski Patricia C., Luchsinger Elizabeth B.), Food Technol., 1956, 10, № 2, 113—116 (англ.)

Разработан способ оценки цвета оболочек ядра грецкого ореха, состоящий в экстрагировании ядра горячим водн. р-ром метилового спирта (65%), фильтровании экстракта и фотометрич. анализе. Единицы цвета устанавливались по стандартным р-рам хлорного железа. Найдено, что торговые сорта ядра грецкого ореха заметно отличаются по цвету. Способ применим для определения степени потемнения ядра во время хранения. А. Е.

**73555. Молочная промышленность в Германской Демократической Республике.** Шульц, Навратил, Шиман (Mlékafský průmysl v Německé demokratické republice. Sulc J., Navrátil J., Šiman J.), Průmysl potravin, 1956, 7, № 5, 231—235 (чеш.)

**73556. Изучение молочных продуктов.** Анантакришнан (Dairy science. Anantakrishnan C. P.), Annual Rev. Biochem. and Allied Res. India, 1953, (1954), 24, 24—39 (англ.)

Обзор работ, проведенных в Индии по изучению молока и молочных продуктов, специфич. для Индии. Библ. 98 назв. Н. Б.

**73557. Витамин С в сыром и пастеризованном молоке.** Далла-Торре, Мадзи (La vitamina C nel latte crudo e pastorizzato. Dalla Torre G., Mazzi F.), Latte, 1954, 28, № 3, 159—164 (итал.)

Содержание витамина С при пастеризации падает на ~18%. При хранении сырого молока при 4° содержание витамина С не изменяется в течение нескольких дней. Б. А.

**73558. Гидролитическое прогоркание молока, возникающее в молокопроводах.** Келли, Данкли (Hydrolytic rancidity induced by pipeline milkers. Kelley L. A., Dunkley W. L.), J. Milk and Food Technol., 1954, 17, № 10, 306—312, 319 (англ.)

Изложены условия проведения опытов и результаты по установлению факторов, активирующих появление прогорклого вкуса при хранении молока. Это явление наблюдается на многих фермах, где применяются доильные машины с молокопроводом. Изменения молока



определяли органолептически и по понижению поверхностного натяжения молока. Наиболее сильно действующими факторами оказались: попадание воздуха в молокопровод, медленное прохождение молока, включение в вакуумную секцию линии фильтров, большое число соединений, вертикально расположенные трубы (по которым через молоко могут проходить пузырьки воздуха), длительность операций, слабая работа центробежного насоса.

**73559.** Исправления к статье: Уитлстон «Изменения содержания жира в молоке в процессе дойки» (Erratum. Whittlestone W. G.), J. Dairy Res., 1954, 21, № 1 (англ.).  
К РЖХим, 1954, 22873.

**73560.** Уперизация — новый метод поточной стерилизации молока. — (Uperisation. Ein neues Durchflußverfahren zur Wärmebehandlung und Entkeimung von Milch.—), Schweiz. Milchzeitung, 1954, 80, № 80, 519—520 (нем.).

Приведено описание схемы и температурного режима нового способа тепловой обработки молока в потоке. См. также РЖХим, 1954, 22865.

**73561.** Определение белка в цельном молоке. Пандольфи, Баньюло (Il dosaggio delle proteine totali del latte. Pandolfi Cesare, Bagnuolo Renato), Latte, 1954, 28, № 4, 205—206 (итал.).

Даны уточнения ранее предложенного метода определения белка в молоке с применением биуретовой р-ции (РЖХим, 1955, 47898). Для обезжиривания молока применяют смесь спирта и ацетона (1:1) при 72—75° или же смесь спирта (60%) и эфира (40%) на холоду. Рекомендуется также кантопротеиновая р-ция в следующем виде: 2 мл дистил. воды, 0,2 мл цельного молока, 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$  взбалтывают в мерной колбе на 12 см и нагревают на кипящей водяной бане 3 мин., охлаждают и доводят до метки 25%-ным р-ром  $\text{NaOH}$ . Оранжевая окраска удерживается несколько дней.

**73562.** Исправления к статье: Шуй, Кункус, Черри, Ремали «Определение восстановительного числа белков молока как показателя присутствия в нем сухих веществ обезжиренного сухого молока» (Errata. Choi R. P., Kuncus A. F., Cherrey Gerald, Remaley R. J.), J. Milk and Food Technol., 1954, 17, № 4, 129 (англ.).

К РЖХим, 1954, 31809. В статье коэфф. пересчета вместо 66,7 следует читать 40, в связи с чем в реферате и статье максим. восстановительное число 4,07 мг следует читать 2,44 мг.

**73563.** Стандартизованный ход анализа молока методом Бэбкока. Кордес, Эдмондсон, Хедрик, Херрид, Ламберт, Уиллингем, Хейнеман (Standardized procedures for the Babcock test for milk. Cordes W. A., Edmondson J. E., Hedrick T. I., Herreid E. O., Lambert L. M., Willingham H. J., Heinemann B.), J. Dairy Sci., 1954, 37, № 6, 761—768 (англ.).

Сообщение American Dairy Science Association о стандартизованных условиях определения жира в молоке методом Бэбкока.

**73564.** Метод Бэбкока для определения жира в молоке и сливках. Хоббс (The Babcock test for the estimation of butterfat in milk and cream. Hobbs A. H.), J. Agric. W. Australia, 1954, 3, № 2, 193—196, 199—202 (англ.).

Подробное описание необходимого оборудования и реактивов, способов отбора проб и хода определения содержания жира в цельном и обезжиренном молоке, сливках и пахте методом Бэбкока. Приведены формулы для вычисления содержания жира.

**73565.** Сравнительная оценка спиртовой и редуказной проб. Сенклявье (Note sur la valeur comparée des tests à l'alcool et des épreuves de la réductase. S a-

inclivier Marcel), Bull. Soc. scient. Bretagne Sci. math. phys. et natur., 1954, 29, № 1—4, 161—166 (франц.).

На основании хим. и бактериол. анализа 120 образцов молока рекомендуется измерение окислительно-восстановительного потенциала при контроле больших объемов молока и спиртовая проба и проба на редуказу, если контролируют свежесть молока в бидонах.

**73566.** О санитарном контроле молока. Проба с молибдатом аммония или реакция Камбосу. Анджелло (Su di un «test» di controllo dell'igienizzazione del latte. Saggio al molibdato d'ammonio o del Cambosu. Angelillo Bruno), Latte, 1954, 28, № 8, 467—469 (итал.; рез. англ., франц.).

Рассматривается целесообразность введения молибденовой пробы в повседневный контроль качества молока.

**73567.** Система приготовления, пересылки и бактериологического анализа средних образцов молока. Бек, Адамс (A plan for the preparation, shipment, and bacteriological analyses of split samples of milk. Beck William J., Adams Irma C.), J. Milk and Food Technol., 1954, 17, № 9, 277—281 (англ.).

Приведен отчет о результатах бактериол. исследования одних и тех же образцов молока несколькими лабораториями в штате Миссури. Средние образцы подготовлены и доставлены для анализа по предлагаемой инструкции; молоко, стерильно разлитое в пробирки, быстро замороженное сухой  $\text{CO}_2$  и этиловым спиртом, помещали в металлические контейнеры с сухим льдом. Отклонения данных, полученных разными лабораториями, от данных контрольной лаборатории составило 20% в 90% испытанных образцов.

**73568.** Предварительное исследование по применению реакции восстановления нитрита для определения зараженности молока бактериями *Coli aerogenes*. Сальквист, Вальгрен, Шёстрём (Orienterande undersökningar över nitratreduktionsprovets användbarhet för bestämning av coli-aerogenesinfektion i mjölk. Sahlqvist Bengt, Wallgren Kurt, Sjöström Gunnar), Svenska mejeritidn., 1953, 45, № 9, 101—103 (швед.).

Начало см. РЖХим, 1954, 11094

**73569.** Бактериологический контроль на молочных заводах. Флоро (Bacteriological control in dairy plants. Floro Martiniano, Jr), Philippine J. Animal Ind., 1953, 14, № 1-4, 265—267 (англ.).

Изложены мероприятия по обеспечению надлежащих санитарно-гигиенич. условий на з-дах и получению высококачественного молока.

**73570.** Пастеризация на заводе бутылочного молока. — (Milk pasteurisation at a dairy bottling centre.—), Industr. Heat. Engr., 1955, 17, № 116, 169—173 (англ.).

Описан крупнейший в Англии новый з-д бутылочного молока, перерабатывающий ежедневно > 450 000 л молока. Дана схема основного оборудования пастеризационного отделения.

**73571.** Автоматическая приемка молока. Часть II. Харгривс (Automatic milk reception. Part II. Hargreaves George), Dairy Inds., 1954, 19, № 10, 827—830 (англ.).

Приведены описание, рисунки и схемы установок для автоматич. приемки молока путем синхронного действия транспортера для фляг с молоком, флягопокидывателя, весов, механизма передачи фляг в флягомоечную машину и транспортера для чистых фляг. Часть I см. РЖХим, 1956, 31189.

**73572.** Очистка оборудования из нержавеющей стали на молочных заводах. Джейкобсен (How to care for your stainless steel equipment. Jacobsen D. H.), J. Milk and Food Technol., 1954, 17, № 2, 55—57 (англ.).

**73573.** Влияние температуры на удельный вес восстановленного обезжиренного молока. Бабад, Левин, Шарон (The temperature variation of the specific gravity of reconstituted skim milk. Babad J., Levin Y., Sharon N.), J. Milk and Food Technol., 1954, 17, № 7, 219—221 (англ.)

Изучалась зависимость уд. веса восстановленного обезжиренного молока от концентрации сухих в-в и т-ры. Эта зависимость выражается следующей ф-лой:  $L = (4,259 - 0,000113 t - 0,000050 t^2) TS - (1,249 + 0,0282 t + 0,0046 t^2)$ , где  $L$  — уд. вес в градусах ареометра;  $TS$  — % сухих в-в в восстановленном обезжиренном молоке,  $t$  — т-ра. Даны описание и рисунок ареометра со шкалой для непосредственного определения процента сухих в-в в восстановленном обезжиренном молоке при 15,5°.

**73574.** Исправления к статье: Мартин «Современное состояние исследовательской работы по мороженому». (Egrata. Martin W. H.), J. Milk and Food Technol., 1954, 17, № 4, 118 (англ.)  
К РЖХим, 1955, 4934.

**73575.** Технология производства масла в странах с развитой молочной промышленностью. Лансло (Les techniques de fabrication du beurre dans les grands pays laitiers. Lancelot E.), Ind. laitière, 1955, № 105, 119—124 (франц.)

**73576.** Свойства новозеландского коровьего масла. IV. Число рефракции и плотность молочного жира. Мак-Дауэлл (The properties of New Zealand butters and butterfats. IV. Refractive index and density of the butterfat. McDowell A. K. R.), J. Dairy Res., 1954, 21, № 3, 383—390 (англ.)

Определяли коэф. рефракции и плотность молочного жира в образцах масла, получаемых от 20 предприятий в течение 3,5 лет.  $n_D^{40}$  1,4535—1,4571, в среднем 1,45492;  $d_{20}^{60}$  0,8885—0,8916, в среднем 0,89045. Миним. величина  $n_D^{40}$  наблюдалась в жире летнего периода, а максим. в жире зимнего периода, что является противоположностью имеющимся данным по молочному жиру в северной части Европы. Максим. величина  $d_{20}^{60}$  отмечена поздней весной, а миним. осенью. Часть III см. РЖХим, 1953, 8973.

**73577.** Оценка «свежести» масла. Черутти (La misura dello stato di «fresco» del burro. Cerutti Giuseppe), Ann. sperim. agrar., 1954, 8, № 6, 1715—1721 (итал.; рез. исп.)  
См. РЖХим, 1956, 56703.

**73578.** О натуральности сливочного масла. Антониани (Il problema della genuinità del burro. Antoniani Claudio), Mondo del latte, 1954, 8, № 10, 639—641 (итал.; рез. франц., англ.)

Сообщение на Национальном Конгрессе 1954 года о фальсификации масла. Указывается, что для обнаружения его фальсификации могут быть применены р-ция Торелли-Яффе, а также хроматографич., полиграфич. и другие современные методы исследования.

**73579.** Прибор для определения способности масла к намазыванию. Прентайс (An instrument for estimating the spreadability of butter. Prentice J. H.), Lab. Practice, 1954, 3, № 5, 186—189 (англ.)  
Описание прибора, сравнение получаемых результатов с данными субъективной оценки.

**73580.** Производство сыра и казеина в штате Виктория. (Австралия). Парк (Cheese and casein manufacture in Victoria. Park W. J.), Butter, Fat and Solids, 1955, 14, № 4, 236—237 (англ.)

**73581.** Некоторые факторы, влияющие на действие перекиси бензоила при обесцвечивании молока и сливок для производства голубого сыра. Курамото, Езески (Some factors affecting the action of benzoyl peroxide in the bleaching of milk and cream for blue cheese manufacture. Kuramoto S., Jezeski J. J.), J. Dairy Sci., 1954, 37, № 10, 1241—1246 (англ.)

Для приближения цвета летнего молока к цвету зимнего добавляют сливки 30%-ной жирности, отсепарированные от молока, обработанные 0,0009%-ной перекисью бензоила в течение 90—120°. При этом 50% каротиноидов разрушается, в то же время кол-во витамина А не снижается. Можно достигнуть более сильного обесцвечивания каротиноидов, применяя сливки с повышенным содержанием жира.

**73582.** Потери в весе сыра «проволоне» в течение 9 месяцев. Марраччино, Ауриньма (Il calo peso del provolone nei primi 9 mesi. Marracchino R., Aurinemma A.), Mondo latte, 1954, 8, № 3, 147—149 (итал.)

Изучались потери в весе сыра «проволоне» при хранении в течение 9 месяцев и факторы, влияющие на изменения веса (форма и размеры, консистенция, содержание влаги, жира и соли в сыре, а также т-ра, влажность и скорость движения воздуха в хранилище).

**73583.** Бактериофаг в сыроделии и меры борьбы с ним. Гибшман М. Р., Белоусова Н. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та сыродельн. пром-сти, 1955, № 2, 41—53; Молоч. пром-сть, 1955, № 2, 18—19

На предприятиях сыродельной пром-сти бактериофаг (Б) обнаружен в молоке, поступающем на з-ды, в сыроворотке, а также на оборудовании и в помещениях з-дов. В закваске Б встречается значительно реже. Б заражены также молокоприемные пункты. Заражение Б скотных дворов носит более ограниченный характер. В качестве метода борьбы с Б на механизированных сыродельных з-дах предлагается использовать многоштаммовую закваску, в состав которой входят фагоустойчивые культуры *Str. lactis*. Во избежание накопления Б на з-дах закваску следует заменять через каждые 14—15 пересадок. Рекомендуется также ежедневное хлорирование оборудования, инвентаря и помещений. Проведение этих мероприятий уменьшает случаи вспучивания сыров.

**73584.** Маслодельно-сыроваренный завод в Уэме (Англия). Гаррис (Wem creamery. Harries J. G.), Milk Producer, 1955, 2, № 6, 14—17 (англ.)

Описано произ-во сыра «Чешайр» и побочного продукта — сухой сыроворотки — во вновь переоборудованном и расширенном сыроваренном цехе з-да. Особенности произ-ва: взвешивание сыра на передвижных тележках, применение в сырохранилище зимой батарей парового отопления, используемых летом для охлаждения помещения водой при т-ре 0°. Получаемая на барабанных сушилках сухая сыроворотка в большом кол-ве используется для приготовления молочнокислых культур для молодняка.

**73585.** Сборный пресс для обработки сыра чеддар. Хо (Engineered press simplifies cheese handling. Haugh R. R.), Food Engng, 1953, 25, № 11, 88—89 (англ.)

**73586.** Испытание нежности мяса. I. Два механических прибора для измерения степени плотности тканей. Мияда, Тарпел (Meat tenderization. I. Two mechanical devices for measuring texture. Miyada D. S., Tappel A. L.), Food Technol., 1956, 10, № 3, 142—145 (англ.)

Испытаны два метода измерения степени плотности мышечной ткани: моторизованным текстурометром Кристеля и на мясорубке Гамильтон-Бича. Эти приборы были предварительно калиброваны на воске при пяти т-рах. Определены общая работа и максим. сила резания. Установлена большая точность (отклонение  $\pm 2\%$ ) определений, чем в приборе Варнера-Братцлера. Приведены результаты испытания различных образцов мяса указанными методами.

**73587.** Влияние различных методов жарения и варки мяса. I. Оценка вкусовых свойств и сопротивления резанию. II. Содержание коллагена, жира и азота.

**Грисволд** (The effect of different methods of cooking beef round of commercial and prime grades. I. Palatability and shear values. II. Collagen, fat and nitrogen content. Griswold Ruth M.), Food. Rec. (Chicago), 1955, 20, № 2, 160—179 (англ.)

Проведены опыты кулинарной обработки мяса 14 методами, напр.: комбинацией обжарки с небольшим количеством жира (200°) с обжаркой в жарочном шкафу (149—85°), то же с уксусом и сахаром, то же с предварительным вымачиванием в уксусе, то же с обрызгиванием препаратом папаина, варкой под давлением, жарения в жарочном шкафу (121 и 149°) и вариванием методов. Приведены данные органолептических оценки и испытания на сопротивление резанию. Лучшие результаты дала обжарка в жарочном шкафу. Исследовано содержание коллагена, влаги, жира, рН мяса, а также кол-во общего и аминного азота в мясе и соке, вытекшем во время обработки.

**И. Г. 73588.** Соотношение между нагреванием индеек при жарении и оптимальными температурами роста бактерий. **Яконо, Болл, Стир** (A correlation between the heat penetration and the rate of bacterial growth during the roasting of turkeys. Iacono P. P., Ball C. O., Stier E. F.), Food Technol., 1956, 10, № 3, 159—161 (англ.)

Скорость распространения тепла в мясе индеек при их жарении при 177° в замороженном и размороженном состояниях измерена термодатчиками, сопоставляясь с т-рами роста *Staphylococcus aureus* и *Salmonella aertrycke*. Установлено, что тушки индеек проходят т-ры, оптимальные для развития указанных микроорганизмов, в течение времени, недостаточного для их интенсивного роста, а потому в этих случаях исключена опасность отравления.

**А. Е. 73589.** Холодильное хранение птицы. **Фаансов** (La conservation de la volaille par le froid. Faansoff G.), Rev. part. froid., 1954, 10, № 11, 39—41 (франц.)

**73590.** Сравнительное исследование разных способов размораживания мяса. **Никоноров, Хейлаш, Хендрих, Внук, Завадский** (Badania porównawcze nad różnymi sposobami rozmrażania mięsa. Nikonow Maksym, Hejlasz Zbigniew, Wnuk Józef, Zawadzki Zdzisław), Wojskowy przeżł. weteryn., 1955, 26, № 2, 13—29 (польск.)

Мясо размораживалось в воде при 20 и 10°, на воздухе при 15 и 20° и в комнатном холодильнике (от 0° до 2°). Проводились бактериологич., физ.-хим., гистологич. и органолептические исследования. Установлено, что постепенное размораживание на воздухе при т-ре от 0° до 2° является лучшим способом как в бактериологич., так и в физ.-хим. отношениях; более скорое размораживание на воздухе при комнатных т-рах, кроме легкости осуществления, уступает в санитарно-гигиенич. отношении всем остальным скорым способам и должно быть изъято из применения на практике; из скорых способов самым лучшим оказалось размораживание в воде при 10° при величине кусков мяса не более 10 кг; мясо, размороженное в воде, должно быть немедленно использовано.

**Л. Ш. 73591.** Факторы, влияющие на степень обезвоживания куриного мяса в вакууме. **Яо, Нелсон, Стейнберг** (Factors affecting the rate of chicken meat dehydration under vacuum. Yao Alden, Nelson A. I., Steinberg M. P.), Food Technol., 1956, 10, № 3, 145—150 (англ.)

В опытах сушки порций куриного мяса в вакуум-плиточном аппарате исследовалось влияние т-ры плит, давления, начальной т-ры и влажности продукта, толщины порций, предварительной их варки и типа мускула. Качество сушеного мяса оценивалось органолептически и по способности восстановления с водой. Для сравнения были использованы образцы куриного

мяса, высушенные замораживанием. Лучшие результаты получены при 54,4° и давлении 1 мм рт. ст. При этих условиях за 7 час. куриное мясо высушивали до 5% влажности. При начальной т-ре продукта в 32° качество сушеного мяса оказалось лучше, чем при более высоких т-рах. Однако понижение т-ры до —40° не дало улучшения качества. Влияние остальных из указанных факторов незначительно.

**А. Е.**

**73592.** Летучие вещества сушеной свинины, упакованной под вакуумом. **Бернетт, Герк, Брейди** (Volatile components of vacuum-packed dehydrated pork. Burnett M. C., Gehrke C. W., Brady D. E.), J. Agric. and Food Chem., 1955, 3, № 6, 524—531 (англ.)

В сушеной свинине, упакованной в жестяные банки под вакуумом, возникают при хранении при повышенной т-ре неприятные привкус и запах. Было проведено изучение летучих в-в, образующихся в мясе. Банки вскрывались спец. пробойником, позволяющим собирать без потерь выходящие при вскрытии банок газы. Газовым анализом в сочетании с хроматографич. методами была установлена щел. природа летучих в-в. С увеличением т-ры хранения сушеной свинины возрастает общая щелочность и восстанавливающая способность фракции летучих в-в. Монокарбонильные соединения обнаружены в бензольном экстракте всех образцов мяса. Ацетальдегид найден в образцах свинины, хранившихся при —20° и при 34°; аммиак — в образцах, хранившихся при 43° и 71°. Рассмотрены схемы образования ацетальдегида и аммиака.

**А. Е.**

**73593.** Изменение рН фарша колбас при созревании. **Гради** (Comportamento dei valori del pH nell'impasto degli inscati S. B. durante la normale stagionatura. Gradi Umberto), Riv. med. veterin., e zootecn., 1954, 6, № 3, 163—166 (итал.)

При выдержке колбас типа салиамы в течение 60 дней рН фарша практически не изменяется и составляет 5,4—5,8.

**Б. А.**

**73594.** Изменение цвета упакованной болонской колбасы. **Крафт, Эрс** (Color changes in packaged bologna. Kraft A. A., Ayres John C.), Food Technol., 1954, 8, № 1, 22—26 (англ.)

Болонскую колбасу, нарезанную ломтиками и упакованную в пакеты из целлофана (пропускающего свет и отчасти пары воды) и тонко слоистую пленку (не пропускающую света и слабо пропускающую O<sub>2</sub> и пары H<sub>2</sub>O), облучали УФ-и мягким белым флуоресцирующим светом (интенсивность 60 свечей). Цветовое затухание определяли органолептически и с помощью спектрофотометра. Установлено, что колбаса в целлофане обесцвечивается, усыхает и при потере в весе 10% приобретает темнокоричневый оттенок. Тонкослоистые пленки не предотвращают обесцвечивания колбасы под влиянием рассеянного света, но защищают ее от потемнения. Заметное обесцвечивание наблюдается при воздействии в течение 1 часа флуоресцирующего света. Выкачивание воздуха из пакетов способствует сохранению цвета колбасы. Менее заметным во всех случаях оказалось действие УФ-лучей, что объясняется высокой адсорбцией их упаковочными материалами.

**В. Г.**

**73595.** О качественном ограничении разращении фосфатных препаратов. **Коттер** (Zur qualitativ beschränkten Zulassung der Phosphat-Präparate. Kötter L.), Vieh- und Fleischwirtsch., 1954, № 6, 137—138 (нем.)

Применение полифосфатов в колбасном производстве обусловлено их пептизирующей способностью, вследствие которой возрастают поверхностно-активные силы мышечного белка и связывание им воды и жира, а также стабилизирующее действие на жирно-белковые эмульсии. Исследование различных препаратов привело к заключению, что только те из них могут быть допу-



щены, которые в 0,5%-ном р-ре снижают не более, чем на 20% поверхностное натяжение системы дистилл. вода + оливковое масло при 18°. Поскольку имеется связь между рН и пограничным поверхностным натяжением, предлагается также ограничить рН 0,5%-ного р-ра фосфата  $\leq 7,5$ . Вопрос о допуске полифосфатов в колбасном произ-ве ожидает, однако, всестороннего разьяснения.

**73596. Бактериологическое исследование колбасных изделий и других мясных продуктов. Видель (Bakteriologiska undersökningar av charkuterivaror och färdiglagad mat. Widell Solve), Hyg. revy, 1954, 43, № 4, 261—263 (швед).**

Начало см. РЖХим, 1956, 56724.

**73597. Сравнительное определение веса мяса в консервах, приготовленных из сырого и жареного мяса. Даль (Comparison of non-treated and fried fresh and frozen beef as to the drained weight after canning. Dahl Olie), Food Technol., 1956, 10, № 3, 164 (англ.).** Установлено, что в консервах, приготовленных из кусков сырой говядины, вес мяса (без бульона) в % к сырому примерно такой же, как и при изготовлении консервов из мяса, предварительно поджаренного на сковороде и уложенного в банку теплым, а именно 58—59%. Машинная обжарка мяса повышает его вес в консервах до 63%.

**73598. Исправления к статье: Бармаш А., Ээк К. «Особенности консервирования сырокопченой ветчины», Мясная индустрия СССР, 1955, № 1, 43. К РЖХим, 1956, 27643.**

**73599. Определение жира в мясе и мясopодуктах по методу Гербера. Похья, Комулайнен, Нииниваара (Die Fettbestimmung in Fleisch und Fleischprodukten nach dem Verfahren von Gerber. Pohja M. S., Komulainen S. E., Niinivaara F. P.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1956, 103, № 5, 333—341 (нем.).**

Модифицированный ацидобутирометрич. метод Гербера был применен для определения жира в мясе, колбасах и субпродуктах параллельно с определениями по методам Шмида-Бонзинского-Раулафа и Сокслета. Пробу 2—3 раза пропускали через мясорубку и хорошо перемешивали. Около 2,5 г измельченного мяса вносили в перфорированный стеклянный цилиндр бутирометра Ван-Гулика, который помещали в бутирометр и вливали туда 10 мл  $H_2SO_4$  уд. в. 1,53. Закрывали резиновой пробкой и нагревали с взбалтыванием в течение 30—45 мин. при 65—67°. Затем пипеткой вводили 1 мл амидового спирта и сильно взбалтывали. Добавляли  $H_2SO_4$  до отметки 30 на бутирометре и перемешивали; выдерживали 5 мин. при 65° на водяной бане и в течение 5 мин. центрифугировали при 1000—1200 об/мин. Полученные данные в среднем совпадали с результатами определения по методу Шмида-Бонзинского-Раулафа с отклонениями  $\pm 0,4\%$ , но были меньше примерно на 1% содержания жира, определенного по методу Сокслета. Исследовано влияние различных факторов на результаты определения: конц-ия  $H_2SO_4$ , т-ры водяной бани и времени нагревания образца, взбалтываний, числа оборотов центрифуги, добавления амидового спирта и времени выдержки пробы после его добавления, величины пробы и образования слоя из обугленных частиц, мешающих определению. Ввиду простоты и быстроты выполнения (анализ 20 проб производится за 2 часа) метод рекомендуется для заводских лабораторий.

**73600. Изучение санитарных методов для применения в птицеперерабатывающей промышленности. Древяк, Хау, Гореслайн, Бауш (Studies on sanitizing methods for use in poultry processing. Drewiak Edwin E., Howe Milton A. Jn., Gores-**

line Harry E., Baush Edward R.), Circ. U. S. Dept. Agric., 1954, № 930, 1—30 (англ.).

**73601. Новая проба для термостабилизированных яиц. Калоереас (New test for thermostabilized eggs. Kaloyereas Socrates A.), Food Technol., 1956, 10, № 3, 162—163 (англ.).**

Для получения устойчивых к хранению яиц их нагревали в минер. масле при постоянной т-ре бани 54° в течение 8 мин. Содержимое яиц гомогенизировали, разбавляли равным кол-вом воды и белковые в-ва отделяли осаждением с помощью 1%-ного танина или 95%-ного этилового спирта. При осаждении спиртом получили очень светлый фильтрат после отделения осадка белковых в-в. По другому способу замораживали желтки при низкой т-ре, чтобы привести белковые в-ва в нерастворимое состояние. Затем смешивали с водой в смесителе Воринга и фильтровали. По данным титрования фильтратов, полученных указанными методами, установлено постоянное возрастание дигидрофосфата кальция в термостабилизированных яйцах, который образуется не из гидрофосфатов, как в молоке при его нагревании, а из фосфорнокислого натрия скорлупы яиц по схеме:  $Ca_3(PO_4)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CaCO_3 + Ca(H_2PO_4)_2$ . Кроме р-ции на фосфаты, результаты которой зависят от толщины скорлупы яиц, их величины и т. д., наиболее простым показателем, определяющим термостабилизированные яйца, является степень гидратации частиц овальбумина, устанавливаемая по «спиртовому числу». 10 мл гомогенизированного белка яиц растворяют в воде (1:3) и фильтруют. К 5 мл фильтрата (рН  $\sim 8,15$ ) добавляют при 25° этиловый спирт (95°) для свертывания белка. Спиртовым числом называют кол-во мл спирта, потребное для свертывания белка. Для необработанных яиц оно равно в среднем 3,5 (3—4), для термостабилизированных — 1,9 (1,5—2,5). По другому способу вместо обработки спиртом р-р белка, приготовленный указанным способом, нагревают в пробирках при постоянной т-ре бани при 60°, при этом р-р термостабилизированного яичного белка быстро мутнеет и затем становится непрозрачным, молочного цвета; белок необработанных яиц долгое время остается прозрачным и затем мутнеет, приобретая синеватый оттенок.

**73602. Влияние высокой температуры хранения на количественное содержание салмонелл и на свойства сушеного яичного белка. Бануорт, Эрс (The effect of high temperature storage on the content of salmonella and on the functional properties of dried egg white. Banwart George J., Ayres John C.), Food Technol., 1956, 10, № 2, 68—73 (англ.).**

Исследовалось влияние влажности сушеного яичного альбумина и т-р его хранения на кол-во салмонелл, культура которых вводилась в жидкий белок перед сушкой. Кроме того, выяснены изменения технологич. свойств сушеного белка (растворимость, способность к взбиванию) при изготовлении меренг и кекса. Испытаны *S. pullorum*, *S. oranienburg* и *S. senftenberg*, известные как нестойкие, умеренностойкие и стойкие к нагреванию. Хранение образцов зараженного альбумина проводили при 50, 60 и 70°. Установлено, что скорость погибания салмонелл увеличивается с увеличением т-ры хранения. Величина влажности альбумина (1,5—2%) не оказывает здесь влияния. Наиболее резистентной в условиях опыта оказалась *S. oranienburg*. При хранении альбумина с влажностью 1,5—6% при 50° или с влажностью 1,5—3% при 60—70° уничтожается большая часть салмонелл без влияния на качество альбумина при изготовлении кекса и меренг.

**73603. Рыбоперерабатывающая промышленность Канады в 1955 г. Синклер (Canadian fish processing industry 1955. Sinclair Hon. James), Canad. Food Inds, 1956, 27, № 5, 43, 45 (англ.).**

73604. Жидкость, отпрессованная из рыбного филе. I. Нуклеиновая кислота как показатель повреждения клеток двусторонне замороженного рыбного филе. Лав. II. Метод определения. Б.анкс, III. Нуклеиновая кислота из незамороженного трески при различных условиях ее хранения и обработки. Лав. IV. Отпрессованная жидкость из трески, хранившейся во льду. Б.анкс (The expressible fluid of fish fillets. I. Nucleic acid as an index of cell damage in fillets frozen from both sides. Love R. M. II. Method of determination. Banks A. III. Nucleic acid from unfrozen cod under various conditions. Love R. M., IV. The expressible fluid of fish of icid. cod. Banks A.), J. Sci. Food and Agric., 1955, 6, № 1, 30—37; № 5, 282—286; 287—292; № 10, 584—587 (англ.)

Изучались структурные изменения мышечной ткани трески при замораживании различными способами и при разных сроках хранения во льду с помощью количественного определения состава жидкости, отпрессованной из филе. Отжатие сока производили в перфорированном цилиндре из нержавеющей стали (длина 61 см, диам. 29 см), давление в котором поднимали накачиванием воздуха в резиновый баллон, соединенный с цилиндром. Предварительно были установлены условия работы аппарата, при которых влияние самого давления на выделение жидкости из филе было бы минимальным, а именно: давл.  $0,5 \text{ кг/см}^2$  при  $16,5^\circ$  в течение 6 час. (сообщение II). В 1-й серии опытов (сообщение I) исследовалось повреждение клеток мышечной ткани трески под действием быстрого и медленного замораживания. Филе трески замораживали с различной скоростью (от  $1,5$  до  $2200$  мин.) до  $-5^\circ$ , оттаивали при  $15^\circ$  и прессовали. Определяли кол-во отпрессованной жидкости (ОЖ), содержание в ней азота и сухих в-в, а также дезоксирибонуклеиновой к-ты (I) в качестве показателя разрушения сарколеммы и вытекания содержимого клеток. Параллельно проводились гистологич. исследования. Установлено, что наименьшее кол-во ОЖ (6,6%) отжимается при замораживании в течение 28,2 мин. и наибольшее (15,5%) при замораживании филе в течение 2200. Содержание I возрастало с увеличением времени замораживания, достигая максимума в точке образования кристаллов льда в межклеточном пространстве; при ультрабыстром замораживании содержание I в ОЖ значительно увеличивалось вследствие большого кол-ва трещин и видимых поврежденных клеток. Приведено 9 микрофотографий, подтверждающих результаты. Во 2-й серии опытов (сообщение III) определялось кол-во I в тресковом филе после хранения во льду в зависимости от измельчения. В филе и в фарше из филе установлено содержание I в мг/100 мл через 5 дней хранения во льду 0,124 и 0,380, через 7 дней 0,117 и 0,192, через 13 дней 0,189 и 0,546. Повреждение клеток и связанное с ним увеличение содержания I в ОЖ при хранении рыбы во льду бактериального, а не автолитич. происхождения. ОЖ состоит главным образом из межклеточной жидкости с небольшим кол-вом плазмы из поврежденных клеток. В 3-й серии опытов (сообщение IV) исследовались образцы трески через 18, 40, 68, 168, 264 и 360 час. хранения во льду. Рыбу филетировали, филе прессовали. Определяли кол-во ОЖ, содержание в ней сухих в-в, общего и коагулируемого азота. За первые 18—68 час. кол-во ОЖ увеличилось с 4 до 7,2% с одновременной потерей белковых в-в филе, что объясняется изменениями в процессе трупного окоченения рыбы. В течение последующих 68—168 час. хранения кол-во ОЖ увеличилось с 7,2 до 7,9%, кол-во потерь сухих в-в и белка возросло пропорционально времени при постоянном составе ОЖ. После 168 час. кол-во ОЖ увеличивается более заметно, но потери сухих в-в уменьшаются. Эти изменения объясняются размягчением мышечной ткани и денату-

рацией межклеточных белковых в-в в рыбы при хранении во льду. А. Е.

73605. Изучение процесса гниения водных промысловых. IX. Гниение мышечной ткани акулы. О летучих основаниях, образующихся в мышечной ткани акулы. Симидзу, Хибики, Фудзита (水産物の腐敗に関する研究. IX. サメ肉の腐敗について追補—サメ肉に發生する揮發性鹽基について. 清水亘, 日引重幸, 藤田眞夫), 日本水産學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1953, 19, № 8, 882—885 (япон.; рез. англ.)

Летучие основания, образующиеся при гниении мышечной ткани акулы, главным образом состоят из  $\text{NH}_3$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ; первый образуется из мочевины, второй из  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  (триметиламинооксид), содержащихся в большом кол-ве в мышечной ткани. Распад мочевины до  $\text{NH}_3$  опережает распад  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  до  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , в противоположность гниению мышечной ткани каракатицы, где  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  распадается быстрее. Предполагают, что в процессе бактериального распада более сложных аминокислот образуются яды, которые впоследствии разрушаются. Этим объясняется безвредность испорченного мяса акулы и каракатицы. Часть VIII см. РЖХим, 1956, 70412.

73606. Определение степени измельчения мяса рыбы. Изучение механизма измельчения. Мацумото, Сагара, Аран (ひき肉の細かさの測定について. チョッパーの研究. 松本重一郎, 相良順一郎, 新井とみ子), 日本水産學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1954, 19, № 12, 1183—1188 (япон.; рез. англ.)

Предложено два варианта объективного способа определения степени измельчения мяса рыбы, в основе которых лежит обработка навески рыбы (акулы) 1%-ным р-ром формалина при сильном встряхивании. После 30 мин. отстаивания в пробирке с оттянутым концом наблюдается образование 3 слоев: на дно оседает мутная взвесь, на поверхность всплывает легкая масса остатков тканей (не подвергшихся измельчению), в промежутке между ними — слой слабопрозрачной жидкости. По первому варианту верхний слой переносят в чашку Петри и определяют степень измельчения подсчетом числа волокон размером  $> 5 \text{ мм}$  при использовании миллиметровой бумаги. По второму варианту замеряют толщину слоя осевшей на дно взвеси. Для сравнения пригодности обоих вариантов проведены определения после измельчения рыбы различными приемами. Установлено, что более достоверные результаты дает второй вариант, преимущество которого состоит также в простоте выполнения определения. В. Г.

73607. О статье Л. П. Миндера «Коэффициент просаливания рыбы». Макашев А. П., Рыб. х-во, 1955, № 4, 56—57

Обсуждение ф-лы, выражающей динамику процесса посола рыбы  $C = C_0(1 - e^{-kQ \cdot t})$ , приведенной Миндером Л. П. (РЖХим, 1956, 53108). Автор считает, что попытка Миндера дать новое математич. выражение для посола рыбы неудачна. Оно является лишь некоторым видоизменением ф-лы  $A - s = (A - a)e^{-kt}$ , опубликованной Турпеевым М. И. (Технология рыбных продуктов, М.—Л. Пищепромиздат, 1940), не доведено до конца, обладает более узкими аналитич. качествами и неправильно трактуется. В. Г.

73608. О коэффициенте просаливания рыбы. Леванидов И. П., Рыб. х-во, 1956, № 3, 83—85

Обсуждение ф-лы, выражающей скорость посола рыбы  $dc/dt = -kQ(C_0 - C)$ , приведенной Миндером Л. П. (РЖХим, 1956, 53108). Автор считает, что вывод ур-ний для скорости посола рыбы сделан с нарушением требований ур-ний Фика и с ошибками, вытекающими из замены длины рыбы на объем ее. Поэтому вычисленные значения коэфф. просаливания зависят от уд.

поверхности или от толщины рыбы, как при вычислениях по ф-лам Турпаева М. И. и Леванидова И. П. Показано, что при соблюдении всех требований и устранении ошибок получают урния, пользуясь которыми можно рассчитать постоянные значения коэфф. просаливания, независимые от размеров рыбы.

В. Г. 73609. К статье «Коэффициент просаливания рыбы».

Миндер Л. П., Рыб. х-во, 1956, № 3, 86—87

В результате новых исследований ф-лы просаливания рыбы, связанной с уравнениями Фика (РЖХим, 1956, 53108), для вывода которой были использованы рассуждения и ф-лы М. И. Турпаева (Технология рыбных продуктов. Пищепромиздат, М.—Л., 1940), автором найдена ошибка в ф-лах последнего. На этом основании предложена новая ф-ла, показывающая конц-ию соли в рыбе в момент  $t$ :  $C = C_0 (1 - e^{-2kQ^2t})$ , откуда может быть вычислен коэфф. просаливания рыбы и время, необходимое для достижения требуемой конц-ии соли в рыбе.

В. Г. 73610. Изучение изменений жира при изменении окраски солено-сушеной рыбы. Хигаши, Мураяма, Янасе, Табэй (藥乾品の油焼に於ける脂質の變化. 東秀雄, 村山繁雄, 篠瀬正明, 田部井菊子), 日本水産學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Sci. Fisheries, 1954, 20, № 8, 741—749 (япон.; рез. англ.)

Исследованы изменения констант жира филе макрели, обработанного и необработанного перед посолом и сухой антиокислителем бутилоксанизолом (I). Установлено, что при изменении окраски солено-сушеной рыбы происходит перераспределение жира, последний из подкожного слоя перемещается во внутренние слои. Обработка филе I предотвращала изменение окраски филе при хранении, задерживала переход жира из наружного слоя филе в промежуточный и внутренний и замедляла повышение кислотности и перекисного числа.

Г. Н. 73611. Изучение метода определения свежести рыбы по коэффициенту дистилляции летучих кислот. III. Исследование дистилляции летучих кислот. IV. Причина значения коэффициента вторичной дистилляции выше 100%. V. Различия значений коэффициента дистилляции образцов из разных частей тела рыбы. Асакава (揮發酸の溜出比による鮮度判定法の研究. III. 揮發酸溜出状態の検討. IV. 第二溜出比が 100 以上になる原因について. V. 溜出比の魚體部位による差異. 浅川末三), 日本水産學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Sci. Fisheries, 1953, 19, № 4, 555—570; № 3, 162—166; № 3, 167—170 (япон.; рез. англ.)

III. Установлена обратная зависимость между коэфф. дистилляции и кол-вом атомов С в жирных к-тах. Уменьшение коэфф. дистилляции при порче мяса рыбы зависит от соотношения летучих жирных к-т в рыбе, в которой высших к-т (пропионовой и масляной) больше, чем низших (муравьиной и уксусной).

IV. Предполагают, что в мясе рыбы летучие к-ты находятся в свободном и связанном состоянии. Причина появления значения коэфф. дистилляции летучих к-т > 100% для свежего мяса рыбы является большее содержание связанных к-т, чем свободных. При распаде тканей мяса кол-во свободных к-т возрастает, кол-во связанных к-т уменьшается, поэтому значение коэфф. дистилляции образцов испорченной рыбы < 100%. Исследованиями измельченного мяса свежей и испорченной рыбы, эксудата и водн. вытяжки, освобожденной от белков, установлено, что значительное кол-во свободных летучих к-т переходит в эксудат; только незначительное кол-во их обнаружено в остатке после эксудата. При поглощении свободных к-т желатиной они переходят в связанную форму.

V. Установлена незначительная разница в содержании азота летучих оснований и значении рН в различ-

ных частях тела свежей рыбы *Euthynnus Yaito* К. Коэфф. дистилляции для спинной части 100, хвостовой — 93. В испорченной рыбе содержание азота летучих оснований и рН различны в разных частях тела. Коэфф. дистилляции для спинной и хвостовой частей испорченной рыбы 75, для брюшной — 59. Наиболее сильная порча наблюдалась в брюшной части. Часть II см. РЖХим, 1956, 70421.

В. Г. 73612. К вопросу хроматографического определения тяжелых металлов в рыбных консервах. Буковская, Яворская (W sprawie zastosowania chromatografii do oznaczania metali ciężkich w konserwach rybnych. Bukowska H., Jaworska D.), Przem. rolny i spozywczy, 1954, 8, № 4, 144 (польск.)

Даны разъяснения по поводу замечаний к статье авторов, опубликованной ранее (см. РЖХим, 1955, 19002).

Э. Т. 73613. Быстрые способы приблизительного определения количества бактерий в креветках и устрицах. Новак, Фигер, Бейли (Rapid procedures for approximation of bacterial counts in shrimp and oysters. Novak A. F., Fieger E. A., Bailey M. E.), Food Technol., 1956, 10, № 2, 66—67 (англ.)

1) Число бактерий определяют по кислотообразованию в стандартной среде, которую готовят из (в г): 0,25 триптона, 0,5 протеозо-пептона, 0,1 бактериального говяжьего экстракта, 0,15 декстрозы, 0,5 лактозы, 0,5 мальтозы, 0,05 дрожжевого экстракта, 0,05 хлористого натрия, 0,005 бромтимолового синего и 100 мл дистилл. воды. рН среды после автоклавирования 6,9. Стерилизацию пробирок с 5 мл среды проводят при 121° в течение 15 мин. После охлаждения при комнатной т-ре пробирки со средней готовы к употреблению. Готовят образцы однородноизмельченных проб креветок (с панцирем) и устриц (без раковины), 4,0 г которых разбавляют достаточным кол-вом стерильной воды (рН 7), доводят объем до 200 мл и пропускают в течение 2 мин. через смеситель Воринга. 5 мл суспензии соответствует 1 г образца. Известный объем подготовленного таким образом образца вводят в пробирку со средней и выдерживают при 35° до появления желтой окраски. Если последняя появилась ранее 2 час., это соответствует  $\geq 10^7$  бактерий в 1 г продукта, в течение 2—2,5 час. —  $5 \cdot 10^6$ — $10^7$ ; > 2,5 час. —  $5 \cdot 10^6$ . 2) Число бактерий устанавливают по времени восстановления метиленового синего. Среда: сухое обезжиренное молоко — 0,5 г; дистилл. вода 100 мл; рН 7. Пробирки с 5 мл среды стерилизуют 15 мин. при 121°. Р-р метиленового синего готовят разведением одной стандартной таблетки в 200 мл дистилл. воды, 0,5 мл из которых вводят в среду вместе с образцом. Рекомендуется к 5 мл среды добавлять 1 г образца. Пробирки термостатируют при 35° и выдерживают до исчезновения синего цвета. Хорошие результаты получены и при добавлении красителя в молоко до стерилизации среды. Для определения изменения цвета ставят контрольную пробирку со средней без образца. При исчезновении цвета ранее 2 час. кол-во бактерий  $\geq 10^7$ , между 1 и 2 час. —  $10^6$ — $10^7$ ; 2 час. —  $\leq 5 \cdot 10^6$ .

А. Е. 73614. Исправления к статье: С. Н. Григорьев «Передвижной рыбопосадочный агрегат для сельди» Рыбное хоз-во, 1953, № 12, 55

К РЖХим, 1956, 2626. В статье и реферате заголовки статьи следует читать «Передвижной рыбопосадочный агрегат для сельди».

А. П. 73615. Исследование табака. IV. Новый автоматический аппарат для выкуривания. Штауб, Фуррер (Tabakuntersuchungen IV. Eine neue automatische Brauchapparatur. Staub M., Furrer H.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1954, 45, № 6, 473—476 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан новый автоматич. аппарат для выкуривания



сигарет в исследовательских целях, управляемый с помощью электроники. Подробно описано устройство для поддержания постоянства объема воздуха при затяжке, необходимое для обеспечения точности. См. также РЖХим, 1955, 36327. Г. Д.

**73616. Пряные семена, применяемые в кондитерской промышленности.** Эссекс, Шелтон (Seeds used in flour confectionery. Essex C. D., Shelton J. H.), Food, 1956, 25, № 296, 184—187 (англ.).

Сведения по товароведению семян аниса, тмина, кориандра, укропа, фенхеля, кардамона, мака, сезама и звездчатого аниса, применяемых в качестве пряностей в произ-ве мучных кондитерских изделий. А. Е.

**73617. Исправления к статье:** Инголдс, Ходгден, Хилдебранд «Изучение привкусов и запахов, получаемых при хлорировании простых азотсодержащих соединений» (Errata. Ingols R. S., Hodgden H. W., Hildebrand J. C.), J. Agric. and Food Chem., 1954, 2, № 23, 1190 (англ.).  
К РЖХим, 1956, 24364

**73618. Замороженные продукты и кислый глутамино-кислый натрий.** Като (冷凍食品と味の素 加藤舜郎), 凍冷. Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 337, 43—47 (япон.).

Дана характеристика мононатрийглутамата (I) как антиокислителя, добавляемого к пищевым продуктам. Приведены результаты эксперим. работ, проведенных в США, по применению I при замораживании рыбы и мяса. К. С.-Е.

**73619. Исследование консервирующего средства. X. Предварительные опыты по применению сорбиновой кислоты в качестве консерванта.** Шельхорн (Untersuchungen über Konservierungsmittel X: Orientierende Versuche über Sorbinsäure als Konservierungsmittel. Schelhorn M. v.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, 50, № 11, 267—269 (нем.).

Показано, что сорбиновая к-та (I) в недиссоциированном состоянии в кислой среде (при  $\text{pH} \leq 5$ ) угнетающе действует на дрожжи и плесени и в меньшей степени на бактерии и является несколько более сильным консервантом, чем бензойная. Основное преимущество I — безвредность для человека. В США I применяется для предохранения корки сыра от плесневения. При поселе огурцов рекомендуется добавление I в кол-ве 0,1% для подавления развития плесеней и дрожжей. Часть IX см. РЖХим, 1956, 70434. О. Ц.

**73620. Обработка люцерны для пищевых целей.** Анандасвами, Дейт (Processing lucerne for edible purposes. Anandaswamy B., Data W. B.), Bull. Centr. Food Technol., Res. Inst., 1956, 5, № 5, 105—107 (англ.).

Предлагается два способа получения пищевых концентратов из листьев люцерны. Свежие молодые листья люцерны промывают водой и обрабатывают паром под давлением в течение 40 мин., после чего их измельчают с небольшим кол-вом воды, кашицу фильтруют, фильтрат выпаривают до  $\frac{1}{3}$  объема и высушивают. Порошок хранят в бутылках. По 2-му способу вместо пропаривания листья настаивают в холодной воде в течение 2 час., а затем обрабатывают, как и в первом случае. Хим. состав концентратов, полученных по 1-му и 2-му способу соответственно (в %): влажность 7,12 и 7,50; сырой белок 28,7 и 44,2; сырая клетчатка 0,64 и 0,86; сырой жир 2,64 и 3,55; зола 17,02 и 13,2. Витаминов во 2-м концентрате: каротина 110,1 мг%;  $\text{B}_1$  11,5  $\mu\text{g}$ ; аскорбиновой к-ты 51,6 мг%. Проведены опыты кормления крыс, давшие положительные результаты. Концентраты из листьев люцерны предлагается принимать в пищу в виде драже с добавлением 15% сахара и 5% порошка какао, так как сами по себе они имеют неприятный запах и вкус. А. Е.

**73621. Упаковочный материал для консервной промышленности.** Альбрехт (Plastemballasje i hermetikkindustrien. Albrecht Gunnar), Tidsskr. hermetikind, 1954, 40, № 2, 79—82, 85—87 (норв.).

Подробно рассмотрены способы получения, хим., механич. и термич. свойства трех групп пластикатов, получивших после Второй мировой войны широкое распространение в качестве упаковочных материалов, — полистирена, полиэтилена и виниловых пластикатов, способы произ-ва из них жесткой и мягкой тары и области применения, в частности, для упаковки пищевых продуктов. Л. К.

**73622 К. Химия пищи и питания.** Покаяма (食品と栄養の化学. 横山正實. 三共出版, 186 頁, 280 圓, Санкё-сюппан, 1954, 186 стр., 280 иен.) (япон.).

**73623 К. Производство стерилизованных готовых блюд.** Главачек (Výroba sterilovaných hotových jídel. Hlavaček Jaroslav. Modřice, Brněnska Fruta, 1954, 178 str., il.) (чеш.).

**73624 К. Какао.** Лери (Le cacao. Lery François. Paris, Presses univ. France, 1954, 120 p., ill., 144 fr.) (франц.).

**73625 К. Коровье масло.** Нери (Il burro. Vol. I. Neri Antonio. Pavia, R. Cortina, 1954, 324 p., ill.) (итал.).

**73626 К. Технология консервной и мясной промышленности.** Том I. Общие сведения. Кардош, Фабрицкий, Лёринц, Шпаныяр (Technológia konzervárenského a mäsrneho priemyslu. I. zv. Všeobecné poznatky. Kardos E., Fabriczky I., Lörincz F., Spányár P. Prekl z mad. Bratislava, SNTL, 1954, 193, [1] s., il., 17,50 Kčs) (словац.).

**73627 Д. Исследование гидротермической обработки пшеницы перед помолом в условиях вакуума.** Чедая Ю. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

**73628 Д. Резервы производственной мощности макаронных предприятий.** Гого П. Автореф. дисс. канд. экон. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

**73629 Д. Некоторые факторы, влияющие на качество предварительно очищенного картофеля.** Грейг (Some factors affecting the quality of pre-peeled potatoes. Greig William Smith. Doct. diss., Cornell Univ., 1955), Dissert. Abstrs., 1955, 15, № 6, 1043—1044 (англ.).

**73630 Д. О содержании теофиллина в черном чае (принимая во внимание наличие теобромина).** Флейшер (Über den Theophyllingehalt des schwarzen Tees (Unter gleichzeitiger Berücks. d. Vorkommens v. Theobromin). Fleischer Günter. Diss. T. H., F. f. Math. u. Naturwiss. Dresden, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 21, 1532 (нем.).

**73631 П. Упакованный пищевой продукт.** Моррисон, Аллен (Packeted food product. Morrison G. S., Allen R. J. L.), Австрал. пат. 166466, 19.01.56. Патентуется продукт, предназначенный к потреблению после разбавления водой или молоком. Он состоит из порошкообразного или гранулированного пищевого продукта, подслащивающего материала и ароматич. в-ва. Последнее вводится в виде сухой сильно ароматизированной таблетки в кол-ве, необходимом для сообщения приготавливаемому из продукта кушанию специфич. приятного запаха. С. С.

**73632 П. Способ стерилизации.** Войтилла (Sterilization process. Voytilla Joe E.) [F. I. du Pont de Nemours and Co.] Пат. США 2709139, 24.05.55

Патентуется способ варки и стерилизации консервированных пищевых продуктов нагретой смесью паров трихлорэтилена и тетрахлорэтилена. Консервируемые продукты непрерывно движутся через зону конденсации паров, сообщающуюся с внешним воздухом, затем через

зону стерилизации, сообщающуюся с зоной конденсации. В зоне стерилизации находятся пары смеси при т-ре, близкой к их конденсации, получаемые в зоне стерилизации путем нагревания жидких трихлорэтилена и тетрахлорэтилена. При непрерывном перемешивании они кругообразно обтекают попеременно верхнюю и нижнюю части зоны стерилизации со скоростью, обеспечивающей однородность состава смеси паров во всех частях зоны и не допускающей застоя и последующей дифференцированной конденсации паров, а также сохраняющей одинаковую т-ру во всех участках зоны и предотвращающей утечку паров из зоны конденсации в атмосферу. В. Г.

**73633 П.** Приготовление искусственного риса из крахмала. Фурукава (澱粉を米粒状としたる合成米製造方法. 古川竹三郎) [田中稔 Танака Минору]. Япон. пат. 9124, 15.12.55

Патентуется способ приготовления риса из крахмала батата или пшеницы. К последнему добавляют белковые в-ва в кол-ве 12%, рисовые отруби в кол-ве 3% и небольшое кол-во витаминов и кальция. Массу перемешивают, заливают водой и, подогревая в вакууме, сгущают до желеобразного состояния, затем перемешивают и подают в машину, формирующую зерна. Зерна смешивают с рисовыми отрубями и подогревают для придания характерного запаха риса. После отделения от отрубей зерна искусств. риса имеют полупрозрачный вид, твердую структуру, по хим. составу не отличаются от натурального риса и могут производиться в промышленных масштабах. Пример: смешивают 85% крахмала, 12% белковых в-в соевых бобов, 3% рисовых отрубей и небольшое кол-во витаминов и кальция, добавляют 80% воды, в течение 20 мин. нагревают и сгущают в вакууме до желеобразного состояния, перемешивают и формируют зерна, добавляя 15% рисовых отрубей. Зерна сушат в подогреваемом вращающемся барабане, после чего отделяют от отрубей. В. Г.

**73634 П.** Приготовление теста для производства макаронных изделий. Иси́кава (麵類の製造方法. 石川鉄一), Япон. пат. 385, 26.01.55

Патентуется метод ускоренного созревания пшеничной муки, заключающийся в обработке ее р-ром  $\text{ClO}_2$  с последующим приготовлением макаронных изделий. В несозревшую муку кладут поваренную соль, приливают воду и, замешивая, добавляют  $\text{NaClO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Эти компоненты образуют  $\text{ClO}_2$ , которая одновременно с замешиванием способствует созреванию муки. Процесс улучшает качество отбелки, повышает эластичность и крепость теста. Пример: берут пшеничной муки 66 кг, водн. р-ра поваренной соли — 21—25 л (11—15% Вё), 25 мл 25%-ного р-ра  $\text{NaClO}_2$  и 25 мл 0,125%-ного р-ра  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и массу помещают в тестомешалку с приспособлением для отвода выделяющихся газов. По окончании созревания муки и замешивания процесс приготовления теста и макаронных изделий продолжается обычным путем. В. Г.

**73635 П.** Приготовление теста. Судзуки (製パンドウの製造法. 鈴木莊一郎) [日成共益株式会社, [Ниссей] томомасу кабусики кайся]. Япон. пат. 386, 26.01.55

Патентуется способ приготовления теста из пшеничной муки с малым или средним содержанием клейковины. В пшеничную муку, помимо ароматич. в-ва, добавляют растворимые белки молока, фосфорную к-ту, окись кальция, органич. к-ты, дрожжи и воду и доводят рН ~6. Белки молока и фосфорная к-та активизируют дрожжи и предупреждают картофельную болезнь хлеба. рН выпеченного хлеба 5,3. Пример: смешивают 3,75 кг пшеничной муки (сухая клейковина 7%), 55—75 г сахара, 75 г масла или сала, 187 г белков молока, 11 г фосфорной к-ты, ~2 г окиси кальция и 75 г сырых дрожжей, добавляют 2,80 кг воды, хорошо размешивают; добавляя органич. к-ты, доводят рН до 6 и сбжи-

вают в течение 2,5 час. Тесто разделяют и выпекают в течение 12 мин. при 220°. Получают 44 хлеба по 150 г каждый. Тесто может быть использовано для выпечки бисквитов и крекеров. В. Г.

**73636 П.** Приготовление бисквита. Араи (カステラの製造方法. 荒井公平), Япон. пат. 9141, 15.12.55

Патентуется способ приготовления бисквита с добавлением протертой рыбной мякоти, что значительно упрощает процесс печения. Смешивают сахар и яйца, добавляют протертую рыбную мякоть, пшеничную муку, мед и просяное желе, помещают в форму и запекают. Готовое изделие упаковывают в обертку из синтетич. смол и пастеризуют. Бисквит отличается своей воздушностью и хорошими вкусовыми качествами. Пример: смешивают 1,140 кг сахара и 760 г яиц, добавляют 114 г протертой рыбной мякоти и 570 г пшеничной муки. После спокойного перемешивания добавляют небольшое кол-во меда и просяного желе, помещают в форму и пекут. Готовое изделие охлаждают, упаковывают и пастеризуют при высокой температуре. В. Г.

**73637 П.** Переработка цитрусовых плодов. Форкнер (Process for the treatment of citrus fruit. Forkner John H.). Канад. пат. 512828, 17.05.55

Патентуется способ произ-ва цитрусового продукта типа повидла, содержащего 60—87% сахара. После отжатия сока плоды измельчают до размера частиц 6—20 меш; многократно промывают водой для удаления большей части горьких в-в, содержащихся в кожуре, нагревают и уваривают в вакууме при перемешивании, добавляя сахар до или после уваривания. Полученный продукт, содержащий 60—87% сахара, обрабатывают на вальцах с целью разрушения клеточ. равномерного распределения в продукте оставшихся в клетках горьких в-в и улучшения вкуса и аромата продукта; для улучшения цвета и придания блеска продукт подвергают аэрации. Т. С.

**73638 П.** Стерилизация консервов. Маруко (罐詰の殺菌方法. 丸子齊), Япон. пат. 9123, 15.12.55

Патентуется способ стерилизации консервов, которые при неправильной обработке в условиях колебаний т-ры снижают свое качество, затвердевая или размягчаясь (напр., консервированные спаржа). Консервные банки закрывают при 82—87° и стерилизуют в автоклаве при 115,2° под давл. 0,7 атм. Давление внутри банки достигает 1,3—1,4 атм, а разница давлений внутри и вне ее ~ 0,7 атм. При охлаждении водой после окончания процесса стерилизации в автоклав одновременно подают сжатый воздух, поддерживая давление в нем 0,7 атм и замедляя процесс снижения т-ры. Такой способ охлаждения предохраняет банку от деформирования и возможного разрыва, а содержимое от порчи. В. Г.

**73639 П.** Способ приготовления творога непосредственно в формах для ссезивания, используемых для наполнения, доставки и сбыта, и порядок работы по этому способу. Куэншлен (Procédé de fabrication du caillé de lait directement dans les moules à égouttage utilisés pour la présentation, la livraison et la vente, et dispositif de mise en oeuvre de ce procédé. Coinchelin C.), Франц. пат. 1056451, 26.02.54 [Lait, 1955, 35, № 343—344, 212 (франц.)]

Используют приемный чан с двойным дном, перфорированное дно которого полностью перекрыто приспособленными формами, так что к концу операции они оказываются наполненными творогом нормальной плотности, что освобождает от обычных манипуляций по расфасовке. А. О.

**73640 П.** Производство сгущенного молока с сахаром. Садатика (加糖煉乳の製造方法. 定近一夫), [森永乳業株式会社, Моринога Нью-гёо кабусики кайся] Япон. пат. 8132, 10.11.55

При изготовлении сгущенного молока с сахаром в

массу после сгущения вводят измельченный цитрат кальция для предотвращения засахаривания и излишнего загустевания в процессе хранения продукта. Пример. К 3000 кг коровьего молока добавляют 480 кг сахарного песка, пастеризуют и сгущают при 75° в течение 1 мин. При охлаждении добавляют 500 г измельченного цитрата кальция, проходящего через сито с отверстиями 250 меш. Охлажденное молоко разливают в банки.

**В. Г. 73641 П.** Способ производства натурального сыра со съедобной коркой и сыры, полученные этим способом (Procédé pour la fabrication de fromages naturels à croûte comestible et fromages obtenus par ce procédé) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Франц. пат. 1044573, 19.11.53 [Lait, 1955, 35, № 341-342, 98 (франц.)]

Головки сыра покрывают слоем в 0,1—2 мм плавного сыра и погружают в горячий р-р фосфата, напр. 15—20%-ный. Р-р проникает в поверхностный слой и размягчает его в течение 1—2 мин. Поверхность сыра, таким образом, покрывается коркой из плавного сыра. Головки сыра можно также натереть солью, используемой для плавки, и в течение очень короткого времени обработать паром. Полученные этими способами сыры укладывают в ящики, закупориваемые на воздухе. Они продаются под названием сыров со съедобной коркой. Сыры, которые не должны созревать с поверхности, можно также покрыть съедобной коркой до их созревания. Изготовление сыра осуществляется при этом обычным способом. Сыр выдерживают в течение суток после посолки, затем формируют съедобную корку путем плавки и пастеризации поверхности и головки обертывают листьями. Сыр, находящийся все время в соприкосновении с воздухом, может созревать в течение довольно продолжительного времени без обработки поверхности в его окончательной упаковке, в случае необходимости — в картоне. Головки сыра можно натереть на холоду плавным сыром, упаковать на воздухе, затем провести пастеризацию или стерилизацию его поверхности. Можно также после обертывания головки листьями поместить ее в форму, подогреть и затем охладить в этой форме. Можно обмазать поверхность листьев плавным сыром с той стороны, которая будет соприкасаться с сыром.

**В. Г. 73642 П.** Процесс обработки голландского сыра в кусках. Стер (Procédé de traitement du fromage de Hollande en morceaux. Steur Johan, Piet, Klass) [Lever Brothuis & Unilever N. V.]. Франц. пат. 1063950, 10.05.54 [Lait, 1955, 35, № 345-346, 342 (франц.)]

Куски голландского сыра, упакованные в плотно облегающие непроницаемые для микроорганизмов оболочки, напр. в целлофан или в пленку, и уложенные в коробки из полистилена или полистирена, пастеризуют диэлектрич. нагреванием 70—90° в течение 15—45 мин.

**А. О. 73643 П.** Метод и аппаратура для приготовления сыров. Жермен (Procédé et appareillage pour la fabrication de fromages à caillé divisé. Germain J. M. G.). Франц. пат. 1054969 [Lait, 1955, 35, № 343-344, 212 (франц.)]

Молоко створаживают в большом чане, удаляют некоторый объем сыворотки, затем массу выкладывают на стол с ребордами, где она непосредственно отпрессовывается. Образовавшиеся куски сырного сгустка разрезают, вынимают и укладывают в плетенки.

**А. О. 73644 П.** Метод приготовления из молока порошкообразного белкового продукта, пригодного для хлебопечения и обладающего способностью к сбииванию (Verfahren zur Gewinnung eines pulverförmigen, back- und schlagfähigen Eiweißproduktes aus Milch) [Promosia Kom.-Ges., Ratz & Co.]. Австр. пат. 181169, 25.02.55 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 4906 (англ.)]

Сухой порошкообразный белковый продукт, пригодный для произ-ва кремов, кексов и т. д., готовят из молока, лучше обезжиренного, pH которого доводят до 9—10 (9,3—9,4). Молоко выдерживают в течение нескольких часов для превращения казеина молока в альбуминоподобное соединение. Смесь подкисляют до pH 6,0—7,5 (желательно 6,8—7,0) для получения белкового продукта, пригодного в хлебопечении, и до pH 5,0—6,0 (5,2—5,4) для приготовления смеси для мороженого. В последнем случае добавляют ароматич. в-ва. Смесь высушивают распылительным способом.

**Е. Ж. 73645 П.** Метод извлечения белка из белковосодержащих веществ. Линдгрэн (蛋白含有物質から蛋白を採取する方法. ハンス, オロフ, リンドグレン) [アクチボラゲット, セパレーター, イムベリアル, ケミカル, インダストリスリミテッド]. Япон. пат. 7875, 29.11.54

Патентуется способ извлечения чистых или почти чистых белков из соевых бобов или арахиса, а также аппаратура для этого процесса. Из бобов извлекают жиры и крахмал, затем мелко дробят их и растворяют в щелочи или к-те. Р-р фильтруют. Принцип действия аппарата состоит в многоступенчатой фильтрации с помощью фильтров и центробежных сепараторов.

**В. Г. 73646 П.** Упаковочный материал (Packaging material) [Transparent Package Co.]. Австрал. пат. 159049, 14.10.54

Патентуется состав упаковочной пленки из регенерированной целлюлозы, содержащей продукты р-ции полимерного многоатомного спирта и жирной к-ты высшего масла.

**Г. Н. См. также:** Хлебопечение 21556Бх. Плоды и овощи 21560Бх — 21562Бх. Табак 72083; 21047Бх. Чай 21177Бх, 21178Бх, 21559Бх. Сточные воды молочных заводов 72588

## КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

**73647. Пороки сырья, влияющие на качество кожи.** О'Флаэрти (How hide and skin defects affect leather. O'Flaherty Fred), Australas. Leather Trades Rev., 1955, 51, № 617, 9, 11 (англ.)

Описаны обычно встречающиеся на кожевенном сырье пороки и их происхождение, в частности, сравнительно недавно обнаруженный в сырье порок, называемый, X-болезнью. Это заболевание вызывает усиленный рост эпидермиса. Болезнь, как было установлено, вызывается хлорированным нафталином, который применяется иногда для борьбы с насекомыми путем опрыскивания животных; животное слизывает его и заболевает; в некоторых случаях хлорированный нафталин попадает с кормом.

**И. Э. 73648. Современное состояние химии коллагена.** Грассман (Unsere heutige Kenntnis des Kollagens. Gräßmann W.), Leder, 1955, 6, № 10, 241—261 (нем.)

Обзорный доклад на международном съезде химиков-кожевников (1-го августа 1955 г. в Стокгольме). Рассмотрен хим. состав коллагена, виды связей, существующие в коллагене, и современные модели строения коллагена. Отмечено присутствие в коллагене эфирных связей, существование которых доказывается экспериментально. Библ. 103 назв.

**С. Б. 73649. Изучение белков кожи животных. XI. Разделение белков кожи животных. Стаббингс (Studies of animal skin proteins. XI. Separation of protein constituents of animal skin. Stabbings Robert L.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1954, 49, № 10, 659—678 (англ.)**

Разработан метод колич. разделения белков кожи. Образец кожи освобождается от волос стрижкой.



При экстракции этого образца в течение 24 час. 10%-ным р-ром NaCl в фильтрате получают коагулируемые белки и небелковый азот. Остаток обрабатывают 0,05 н. HCl, содержащим 5% NaCl, в течение 15 мин. при кипячении, в фильтрате получают азот коллагена, а осадок обрабатывают 2,5%-ным р-ром  $\text{Na}_2\text{S}$  в течение 15 мин. при кипячении и получают в фильтрате азот эпидермиса и волоса, а в остатке азот эластина. Фракцию, содержащую азот коагулируемых белков и небелковых в-в, можно разделить селективным осаждением коагулируемых белков трихлоруксусной к-той. Была изучена растворимость выделенных фракций шкуры в к-тах, щелочах и под действием ферментов. Разработанный метод разделения белков шкуры может быть использован при изучении изменений, происходящих в шкуре при консервировании, отмоке, золении и мягчении. Сообщение X см. J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1950, 45, 138—163.

**73650. Подготовка извести для кожевенного производства.** Плехач (Příprava vápna pro loužení. Plechač Bohuslav), Kožářství, 1955, 5, № 9, 170—171 (чеш.).

На чешских кожевенных з-дах для приготовления известкового молока применяются следующие устройства: 1) аппарат Мика, представляющий собой горизонтальный цилиндр с плоским днищем, делающий 4—6 об/мин. Цилиндр снабжен люком для загрузки кусковой извести, патрубком для подачи воды, ловушкой на выходе для улавливания грубых примесей и винтовым устройством из углового железа, служащим для измельчения извести и перемещения ее на другой конец цилиндра; 2) бетонный бассейн, снабженный мешалкой, откуда готовое известковое молоко перекачивается насосом в яму; 3) деревянный чан, снабженный мешалкой, откуда известковое молоко отводится по трубам в ямы; 4) чан, установленный над ямой, в который по полой оси поступает необходимое кол-во воды. Под чаном находится решетка для задержки грубых примесей. Мелкие примеси осаждаются в яме. Начало см. РЖХим, 1956, 29848.

**73651. Изучение хромового дубления. Часть 4. Распределение заряда хромовых комплексных ионов в обычных хромовых соках.** Кавамура, Вада, Окамура (クロム鞣の研究. 第4報. 一般還元クロム液中の錯イオンの電荷分布. 川村亮, 和田敬三, 岡村浩), 日本農藝化学會誌, Нихон ноэй-кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, 29, № 8, 582—587 (япон.; рез. англ.).

Предложен новый метод определения заряда комплексного иона хрома при помощи ионообменника. Метод был применен для исследования р-ров хромпика, обработанного восстановителями: глюкозой, метанолом, глицерином, этиленгликолем,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  или сернистым газом. Показано, что распределение хромовых комплексов в отношении их зарядов зависит от характера восстановителя; кол-во индивидуальных хромовых комплексов меняется сразу после восстановления и становится постоянным после старения в течение недели. В обычных хромовых р-рах после старения можно обнаружить два вида катионовых хромовых комплексов. Один следующего состава:  $(\text{Cr-комплекс})^{1+}$  и  $(\text{Cr-комплекс})^{2+}$  и другой, состоящий только из  $(\text{Cr-комплекс})^{3+}$ . Р-р, приготовленный из хромпика с прибавлением глюкозы или метанола и серной к-ты, содержит в основном комплекс первой группы.

**73652. Исследование хромового дубления.** (Fundamental research in chrome tanning.), Leather World, 1956, 48, № 8, 148—149 (англ.).

Приведены сравнительные опыты по дублению кожи (в половинках) хромовыми экстрактами высокой основности, полученными: (а) восстановлением хромпика сернистым газом: 1) немаскированным; 2) маскированным

формиадом; (б) раствором хромовых квасцов, маскированных формиадом. Показано, что для кож, обработанных растительными дубителями и додубленных солями хрома, эти препараты дали очень хорошие результаты. Опытные кожи были такого же качества, как кожи, выдубленные обычными экстрактами, восстановленными глюкозой. Далее выяснялось влияние основности обычных хромовых экстрактов, полученных восстановлением глюкозой, на качество выдубленной кожи. При этом были приготовлены 5 растворов с основностями между 30 и 50%. Влияние основности хромового р-ра выразилось в следующем: 1) при основности экстракта в 30% выдубленная кожа получается плоской, жесткой и недостаточно гладкой; 2) при основности экстракта в 35% кожа получается почти такая же, как предыдущая; 3) более высокая основность экстракта дает более мягкую кожу; 4) основность экстракта не влияет на меру кожи; 5) кожи, выдубленные хромовыми экстрактами с основностью между 40 и 50%, не отличаются между собой, но наблюдается тенденция к тому, что более высокая основность дает более мягкую кожу.

**73653. Импрегнирование дубленых кож.** Бинко (Impregnování tříslených usní. Binko Ivan), Kožářství, 1955, 5, № 6, 105 (чеш.).

Приведен английский метод Беллами, описанный еще в 1794 г. Кожа, хорошо высушенная после дубления, несколько раз промазывается смесью орехового и макового масел (1:3), прокипяченной с  $\text{ZnSO}_4$  и  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  и смешанной со смолой, дегтем или скипидаром. Смазывание, повторяемое каждый раз после просыхания кожи, продолжается до полного насыщения ее смесью; хорошо действует нагревание. Соли металлов при этом предохраняют кожную ткань от разрушения. Способ отличается простотой и дешевизной, сравнительно с более поздними способами.

**73654. Метод определения ферментативной устойчивости кож, дубленных разными дубителями.** Френкель П. Я., Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1955, сб. 24, 29—37.

Ферментативное расщепление (протеолиз) дубленой кожи и голяя осуществлялось обработкой их панкреатина в 0,1 н. р-ре бикарбоната при pH 8,5. Пробы измельченной кожи и голяя обрабатывались р-рами активного и инактивированного кипячением панкреатина в течение 25 час. в термостате при 40° (10 час.) и 30° (15 час.). Описаны условия приготовления р-ров и обработки кожи, а также расчет показателя ферментативного (триптического) гидролиза дермы. Наибольшая устойчивость характеризуется величиной деструкции до 5%. Высокую ферментативную устойчивость сообщает дерме обработка основными солями хрома, дубление конденсированными танинами (квебрахо, ивовая кора), а также синтаними, получаемыми из полифенолов (ПЛ, СПС, АЛП, резотан). Гидролизуемые танинды (древесина дуба, танин) при протеолизе дают большую степень деструкции. Наиболее сильно расщепляется при ферментативном воздействии продукт дубления дермы сульфокислотами (синтан антраценовый «Н»). Дубление лигносульфоновыми к-тами уменьшает ферментативную устойчивость голяя. Добавление солей алюминия к лигносульфоновым к-там значительно повышает ферментативную устойчивость кожи.

**73655. Образование фактиса как причина появления жировых налетов на коже.** Штатер, Кёнигфельд (Faktis-Bildung als Ursache von Fettscheidungen auf Leder. Stather F., Königfeld G.), Leder, 1956, 7, № 2, 35—36 (нем.).

Описывается случай образования на поверхности жированной юфти при ее хранении каучукообразных выделений. Эти выделения отличаются от смолистых тем, что они не липки и связаны с кожей только в центре, а остальная часть не прилегает к коже. Они плавятся с

обугливанием, не растворяются во многих р-рителях, дают положительную р-цию на серу (содержание серы в них 1,7%) и омыляются КОН. По всем указанным признакам эти образования следует отнести к фактисам, т. е. вулканизованным серой высыхающим или полувсыхающим маслам. Образование этих фактисоподобных выделений объясняется взаимодействием жиров кожи с серой, образовавшейся в результате применения тиосульфата натрия в процессах произ-ва кожи. И. Э. 73656. Анализ кожи растительного дубления. Бер-тон, Элстоу, Форсайт, Пирсон, Паунд, Росс, Скоукрофт (Vegetable tanned leather analysis. Burton D., Elstow W. E., Forsyth G., Pearson C. H., Pound T. I., Ross G. P. R., Scowcroft W. H.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1956, 40, № 2, 58—66 (англ.)

Излагаются разработанные комитетом по пересмотру официальных методов анализа кож следующие методы испытаний кож растительного дубления: отбор проб для анализа из черпаков, пол и воротков; измельчение кожи для хим. анализа; определение содержания жирующих в-в, азота и гольевого в-ва, летучих в-в, золы, золы после ее обработки серной к-той; золы в водорастворимых в-вах обработанной серной к-той, нерастворимой золы, глюкозы, сульфата магния и расчет числа продуба. И. Э. 73657. Применение микрохимических методов в коже-венной промышленности. II. Микрокарбидный метод определения содержания влаги при химических исследованиях. Горбах, Новак (Über die Anwendung der Mikrochemie auf dem Ledergebiet. II. Die Mikrocarbidgebiet für die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes bei gerbereichemischen Untersuchungen. Gorbach G., Nowak R.), Leder, 1955, 6, № 9, 221—228 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описан микрокарбидный метод определения содержания влаги в коже, дубильных экстрактах, жирующих и других материалах кожевенного произ-ва. Преимущества этого метода: простота отбора проб, быстрота определения и большая точность для материалов с повышенным содержанием жира. Этот метод представляет особый интерес при исследовании отдельных слоев и ограниченных участков кожи (жировые налеты), а также при анализе кожи, содержащей смолы. Часть I см. РЖХим, 1956, 41898. М. Л. 73658. Удельная теплоемкость коллагена и кожи. Ка-наги (Specific heats of collagen and leather. Kanagy Joseph R.), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1955, 50, № 9, 444—453 (англ.)

Определялась удельная теплоемкость (УТ) коллагена, кожи растительного, хром-растительного и хромового дубления при 25°. Определение УТ проводилось на сухом материале и материале при различных влажностях от 0 до 17%. Кроме того, была определена УТ экстракта каштана в порошке, экстракта квебрахо, жирующей смеси, экстрагированной из хромовой кожи, животного масла. УТ сухой кожи ниже УТ коллагена. УТ кожи растительного дубления является средней между УТ коллагена и УТ растительного экстракта. Кожа хромового дубления имеет УТ меньшую, чем кожа растительного дубления. Жирующие в-ва увеличивают УТ кожи. Кривые УТ коллагена и кожи при разных влажностях имеют излом, который объясняется фазовым переходом, вызванным изменениями вибрационной активности полярных групп в молекуле коллагена. С. Б. 73659. Сравнение методов определения pH кожи хро-мового дубления. Сайкс (Comparison of methods for determining the pH of chrome tanned leather. Sykes R. L.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1956, 40, № 1, 30—33 (англ.)

Приведены сравнительные данные по определению кислотности 100 хромовых кож методом ALCA и мето-

дом Аткина-Томсона. Показано, что оба метода дают хорошо воспроизводимые результаты. Статистически доказано, что между данными, полученными по этим методам, существует прямолинейная зависимость. Даны ф-лы пересчета данных одного метода в другой. Метод ALCA проще в работе и это делает его более приемлемым для рядовых анализов. С. Б. 73660. Анализ вспомогательных материалов, приме-няемых в кожевенном производстве. — (Miscellaneous tannery materials — general. —), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1955, 50, № 9, 432—444 (англ.)

Подробно описывается методика определения в яичном желтке: влаги, золы, углекислого натрия, железа и алюминия, кальция, хлористого натрия, буры, жира, альбумина; в молочной к-те: свободной серной к-ты, летучих к-т, свободной молочной к-ты и ангидрида молочной к-ты; в щавелевой к-те: содержание щавелевой к-ты, нерастворимых в-в, золы, нейтр. оксалатов, железа и алюминия, сульфатов и хлоридов. Описываются также методы определения в сахаристых в-вах: влаги, золы, содержания декстрозы, степени чистоты, общего содержания сахара, кол-ва декстрозы перед инвертированием и pH. И. Э. 73661. Характеристика связывания и диффузионной способности дубильных экстрактов из коры растений горан, сонари, дахау. Ала-уд-дин, Мофиз-уд-Дин-Ахмед (Fixation and diffusion characteristics of the extracts of goran, sonari and dahua barks. Alauddin A., Ahmed Mofiz-ud-Din), Pakistan J. Scient. Res., 1955, 7, № 1, 32—34 (англ.)

Изучалась способность связываться гольевым порош-ком и диффундировать в желатиновый гель экстрактов горан (*Ceriops roxburghiana* Arn.), сонари (*Cossia fistula* Linn.) и дахау (*Artocarpus lakoocha* Roxb.). Эти экстракты содержат соответственно 45,09, 13,18 и 31,31% водорастворимых танинов (по официальному методу) и 24,11, 9,74 и 9,88% связанных танинов (по методу Вильсона-Керна). Для сравнения был взят экстракт мимозы. Способность связывания почти одинакова у экстрактов сонари и мимозы, причем до 7 дней способ-ности связывания несколько ниже, а после 7 дней выше у сонари. У экстрактов дахау и горан способность связывания много ниже. У экстрактов сонари и мимозы максимумы связывания лежат при pH 2 и 5. При pH выше 6 способность связывания у экстракта сонари резко падает. Способность диффузии в гель желатин в этих экстрактов соответствует способности их связывания. Делается вывод, что экстракт сонари по своему качеству соответствует экстракту мимозы. Экстракты горан и дахау могут применяться в смеси с сонари. И. Э. 73662. Растительные дубильные материалы в Паки-стане. Кора горана. Сайед Мустафизур Рахим (Vegetable tanning materials in Pakistan. Goran bark. Syed Mustafizur Rahim), Tanner, 1954, 9, № 7, 23—27 (англ.)

Обсуждаются дубящие свойства коры пакистанского горана (*Cerepos roxburghiana*) — разновидности коры мангрове. Особенности танинов горана, как и других типов мангрове, является высокое общее содержание солей, повышенная адстрингентность и неприятный цвет получаемой кожи. Для улучшения дубящих свойств рекомендуется сульфитирование танинов, добавление солей слабых к-т и комбинация с другими дубителями, напр., с мимозой и миробаланами (в соотношении 1:1:1 по весу танинов). Доказывается целесообразность использования коры горана в кожевенной пром-сти Пакистана, в связи с общей экономикой страны. П. Ф. 73663. Изучение средства составных частей экстракта мимозы. Часть III. Взаимодействие полифенолов мимозы с бисульфитом. Ру (Study of the affinity of black wattle extract constituents. Part III. The bisulphite reaction on wattle polyphenols. Roux D. G.), J. Soc.

Leather Trades Chemists, 1955, 39, № 10, 321—326 (англ.)

Методами хроматографии на бумаге и при помощи колонки изучены D-катехин и полифенолы мимозы и квебрахо в процессе обработки бисульфитом натрия. Приведено 13 хроматограмм D-катехина и полифенолов мимозы и квебрахо в чистых водах, р-рах, с добавками бисульфита и адстрингентных фракций полифенолов, извлеченных метиловым спиртом. Хроматографич. изучение соединений, полученных при бисульфитировании танинов, привело к теоретич. обоснованию известных из практики закономерностей бисульфитирования: повышения растворимости, понижения способности к связыванию и изменения цвета. Отмечена неправильность заключения Пейджа об уменьшении величины частиц при бисульфитировании, основанная на понижении желатиновых чисел. Уменьшение фиксации бисульфитированных танинов квебрахо и мимозы, так же как и понижение желатиновых чисел, можно объяснить понижением сродства адстрингентных фракций к коллагену. Часть II см. РЖХим, 1956, 60363. П. Ф.

**73664. Специальные каштановые экстракты.** Пёрё (Les extraits spéciaux de châtaignier. Pierre Peureux), Rev. techn. inds. cuir., 1955, 47, № 9, 188—190 (франц.)

Описаны некоторые спец. каштановые экстракты с повышенным содержанием танинов, отвечающие различным требованиям. Получены смягченные каштановые экстракты с пониженной адстрингентностью, которые можно использовать в первых стадиях дубления. Эти экстракты имеют повышенную скорость диффузии, не вызывают стяжку кожи и дают более легкую и светлую кожу. Смягчение заключается в нейтр-ции части к-ты каштанового экстракта. Смягчение является обратимым процессом. Подкисляя смягченный экстракт, можно повысить его адстрингентность, что позволяет совместить в соковом ходу преимущества быстроты диффузии смягченного экстракта с качеством готовой продукции. Возможность регулирования вяжущей способности путем изменения pH наиболее характерна для каштанового экстракта. Изучение буфирующей способности каштановых экстрактов различных сортов показало, что она значительно превышает буфирующую способность экстрактов мимозы и квебрахо. Ионизация молекулы чистого каштанового танида и, следовательно, степень дисперсности каштанового экстракта меняются при изменениях pH гораздо резче, чем у других дубителей. Большие успехи достигнуты в процессе осветления каштанового экстракта путем удаления более тяжелых молекул. Это достигается резким охлаждением экстракционного сока. При дублении такими экстрактами процесс протекает гораздо быстрее, чем при дублении неосветленными экстрактами. Хотя смягчение каштановых экстрактов является функцией pH, следует отметить, что все факторы, оказывающие влияние на степень дисперсности экстракта, играют большую роль и в процессе смягчения. Е. Л.

**73665. Плесневение дубильной коры.** Красухин М. Н., Михайлов А. Н., Легкая пром-сть, 1955, № 12, 31—32

См. РЖХим, 1956, 53163.

**73666. Кожа и дубильные вещества.** Сообщение 10. Об определении дубящих при помощи адсорбционного анализа на полиамидах. Батцер (Über eine Gerbstoffbeurteilung durch Adsorptionsanalysen an Polyamiden. 10. Mitteilung über Leder und Gerbstoffe. Batzer Hans), Leder, 1954, 5, № 2, 25—27 (нем.)

Описаны опыты применения полиамидов вместо гольевого порошка при анализе дубителей по способам фильтрационному и взбалтывания. Полученный препарат полиамида хорошо сорбировал растительные таниды, но в очень малой степени — дубящие синтанов.

Исходя из этого можно предположить, что кроме колич. определения танинов полиамиды дают возможность качественной оценки дубителя. Применен спирторастворимый (нерегулярного строения) «Ультрамид 6А». Пересаженная из спиртовой дисперсии твердая волокнистая масса «Ультрамида 6А» после сушки подвергалась измельчению на шаровой мельнице и последующей промывке. Сообщение 9 см. РЖХим, 1956, 41885. П. Ф.

**73667. Разделение смесей натуральных дубителей путем распределения между двумя жидкими фазами.** Хагlund (Auftrennung natürlicher Gerbstoffgemische durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen. Haglund A.), Leder, 1955, 6, № 7, 145—150 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описан способ фракционирования экстракта еловой коры путем распределения между двумя жидкими фазами (р-рителями) с последующим исследованием полученных фракций при помощи хроматографии на бумаге. Фракционирование растворимой в ацетоне составной части елового экстракта проводилось в приборе для распределения по принципу Крайга (Craig) в системе р-рителей *n*-бутиловый спирт — вода. При последующем исследовании полученных фракций методом хроматографии на бумаге в еловом экстракте установлено наличие 25—30 различных соединений. П. Ф.

**73668. Улучшение дубящих свойств сульфитцеллюлозных экстрактов и синтанов путем добавления к ним органических кислот.** Френкель П. Я., Михайлов А. Н., Научн. исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та кож. обув. пром-сти, 1955, № 24, 7—18

Исследовано изменение сорбции дубящих частиц синтанов и сульфитцеллюлозного экстракта (СЭ) под влиянием буфирующих органич. к-т (уксусной, молочной и др.). Установлено, что пополнение кислотного запаса дубителей органич. к-тами оказывает благоприятное действие на сорбцию дубящих гольевым порошком из р-ров синтанов (ПЛ, АЛ) и, особенно, СЭ. При добавлении органич. к-т доброкачественность синтанов с увеличением содержания сухого в-ва в аналитич. р-ре убывает незначительно (в отличие от исходных незабуфируемых р-ров). При подкислении СЭ органич. к-тами доброкачественность значительно повышается. При дублении слабо хромированного полуфабриката синтаними и СЭ без буфирующих добавок pH дубильных р-ров повышается. Добавление органич. к-т меняет характер кривой: значение pH дубильного р-ра сначала незначительно повышается, затем остается постоянным. П. Ф.

**73669. Новые экономичные методы сушки желатины.** Коэн (New drying techniques save costly process time. Cohen Joseph H.), Food Engng, 1955, 27, № 8, 60—61, 86 (англ.)

Описывается непрерывный, полностью автоматизированный метод сушки желатины. Применение нового метода сокращает продолжительность сушки с 24 час. до 4 час. Р-р желатины превращается в тонкие короткие волокна, что сильно увеличивает ее поверхность. Сушка производится воздухом при низкой т-ре (28°). Влажность воздуха, поступающего в сушильную камеру, регулируется пропусканием его через р-р LiCl, в котором автоматически поддерживается постоянная конц-ия и т-ра. И. Э.

**73670. Механизация труда в желатиновом производстве.** Вайда (Mechanizacja pracy w przemyśle żelatynowym. Wajda Pius), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 10, 406—407 (польск.)

Обсуждаются выгоды, вытекающие из механизации процесса произ-ва желатины с точки зрения бактериол. состояний продукта и снижения себестоимости. Характеризуются советский и западный методы механизированного, непрерывного произ-ва желатины.

A. Wielopolski



**73671. Растворимость альбумина как показатель его пригодности для производства клеев.** Жуховский (Rozpuszczalność albuminy jako kryterium oceny jej przydatności do produkcji klejów sklejkowych. Zuchowski Witold), Przem. drzewny, 1954, 5, № 12, 14—16 (польск.)

Определялась растворимость в воде 20 образцов технич. альбумина. Показано, что этот показатель является достаточным для оценки пригодности альбумина для произ-ва белковых клеев. Определение растворимости, приготовление из испытываемого альбумина клея со стандартным разбавлением водой (для альбумина кристаллического разбавление 1:7 и для альбумина порошкообразного — 1:9), изготовление склеенных образцов и испытание их на механич. прочность склейки на скалывание занимает 24 часа и может быть выполнено в заводской лаборатории. Описана методика испытаний; приведены материалы проведенных опытов. К. З.

**73672. Склеивание жестковолокнистых плит белковыми клеями.** Зейглер, Хаалм (Gluing hardboard with protein adhesives. Zeigler James L., Halme Glenn J.), J. Forest. Prod. Res. Soc., 1954, 4, № 6, 422—426, 15A (англ.)

Обзор по применению белковых клеев. Описываются сравнительные преимущества и недостатки применения для определенных целей соевых, смешанных соево-альбуминовых (кровяной альбумин), казеиновых и соево-казеиновых клеев. И. Э.

**73673. Пластический кожаменитель из волокнистого материала.** Ридль (Plastická kůže z vláknenného roupu. Riedl Rodaslav), Kožářství, 1955, 5, № 9, 169—170 (чеш.)

Разработан кожаменитель нового типа, изготовляемый из текстильного волокна в форме руна, которое нанесено на поливинилхлоридный пластикат под давлением и при повышенной т-ре. Получать руно можно из различных текстильных отходов, в том числе непригодных для прядения. Наилучшие результаты дает применение хлопчатобумажного волокна, вискозное волокно дает чрезмерно жесткий, шерсть чрезмерно пластичный материал. Степень мягкости можно регулировать соотношением между волокном и пластикатом, а также дозировкой в последнем пластификатора. Руно приприсовывают к пластикату периодическим способом на 4-этажном гидравлич. прессе со скоростью 0,4 м/мин, непрерывным способом на барабанном вулканизационном прессе (скорость 0,6 м/мин), либо на 3—5-валковом каландре (при работе на подогретом пластикате скорость 2 м/мин). Укладку волокон можно производить попеременно в продольном и поперечном направлениях. Материал выпускают толщиной 0,6—2 мм, предел прочности при растяжении в обоих направлениях 1,4 кг/мм<sup>2</sup>, удлинение при разрыве в продольном направлении 17%, в поперечном ~ 44%. Материал предназначен в основном для кожантатерейных изделий. Л. П.

**73674 К. Красители для кожи.** Кацпшак, Невежежа (Barwniki do skóry. Kacprzak Franciszek, Niewieczera Bogusław, Warszawa, Wydawn. Przem., Lekkiego i Spożywc., 1956, 187, 1 nlb. s., il., 17 zł.) (польск.)

**73675 К. Окраска кожаных и резиновых изделий.** Коган (Farbowanie wyrobów skóranych i gumowych. Kogan A. B., tłum. z ros. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywc., 1956, 1 nlb. s., il., 14,30 zł.) (польск.)

**73676 Д. Влияние химической природы пленкообразующих веществ и структуры лицевых пленок для искусственной кожи на их паропроницаемость (материалов для верха обуви).** Лорант Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М., 1956

См. также: Состав и в-ва коллагена 20792Бх. Контроль произ-ва, определение азота по Кьельдалю 72015. Дубильные в-ва, исследование 21177Бх, 21178Бх. Желатина, исследование 71878, 72182. Технич. неволокнистые белки 71367; 21123Бх, 21125Бх

## ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

**73677. Химические операции в производстве ядерной энергии.** I. Мартин, Майлс (Chemical processing in the nuclear power industry — I. Martin F. S., Miles G. L.), Atomics, 1956, 7, № 1, 14—23 (англ.)

Разобраны виды и тенденции развития атомных реакторов и связанные с этим требования к обработке горючего и других материалов, а также типы процессов регенерации ядерного горючего и критерии их выбора. В. Ш.

**73678. Силикагель и его применение в промышленности.** Часть II. Адсорбция силикагелем; теплота поглощения. Де-Кастро-Рамос, Ности-Вега (El gel de sílice y sus aplicaciones industriales. II. La adsorción por el gel de sílice: calor de inmersión. De Castro Ramos Rosalino, Nosti Vega Manuel), Rev. cienc. apl., 1954, 8, № 2, 132—144 (исп.)

Обзор. Библ. 156 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 45548. Н. Ш.

**73679. Изоляционные пасты, применяемые в электронных лампах.** Морковская (Pasty izolacyjne stosowane w lampach elektronowych. Morkowska K.), Przegl. elektrotechn., 1955, 31, № 10—11, 733—734 (польск.)

Описаны технология и применение изоляционных алундовых паст для нагревателей электронных ламп.

Алунд ( $Al_2O_3$ ) α-гексагональной структуры с зёрнами 1—9 м с содержанием  $Al_2O_3 > 99,5\%$  может содержать следующие примеси:  $Si < 0,1\%$ ,  $Fe_2O_3 < 0,1\%$ ,  $Na_2O$  и  $K_2O < 0,1\%$ , определяемые колориметрич. и спектральными методами. Изоляционные и механич. свойства алунда определяются после спекания при 1600—1650° в водородной печи. С. Я.

**73680 К. Радиоактивность на службе химии и промышленности.** Доделль (La radioactivité au service de la chimie et de l'industrie. Daudel Pascaline), Paris, Presses univ. France, 1955, viii, 218 p., ill., 800 fr.) (франц.)

**73681 П. Способ приготовления каталитических элементов.** Сьютер, Рафф (Process of preparing catalytic elements. Suter Harold R., Ruff Richard J.), Пат. США 2720494, 11.10.55

Проволоку, сетку или пластину из сплава Ni и Cr или Ni, Cr и Fe (хромель, нихром, нержавеющая сталь) очищают в горячей щел. ванне (напр., ортосиликата Na), содержащей поверхностноактивное в-во. После тщательной промывки на их поверхность электролитически осаждают Pt, Pd или смесь этих металлов из ванны, содержащей в 1 л 10 г хлорида, или смеси хлоридов указанных металлов и 10 мл 37%-ной HCl (к-та). Анодом может служить графит, Pt или Pd. Т-ра ванны 70—77°, плотность тока обеспечивает получение 0,5-мм слоя губчатого покрытия менее, чем за 10 мин. (обычно за 3 мин.) при отсутствии выделения  $H_2$ . Готовый катализатор промывают и нагревают ~ до 315° в токе воздуха, содержащем летучие углеводороды в конц-ии меньшей, чем нижний предел взрываемости. Сгорание их, происходящее на поверхности катализатора, укрепляет связь между покрытием и основой, после этого катализатор пригоден для употребления. Этот катализатор пригоден для сжигания вредных компонентов отходящих печных газов. Л. Х.

**73682 П. Регенерация контактного материала (Regeneration of contact material)** [Socopy-Vacuum Oil Co. Inc.]. Австрал. пат. 164248, 4.08.55

Отравленный углеродистым осадком зернистый контактный материал, нагретый до т-ры воспламенения этого углеродистого в-ва, свободно падает сплошным потоком через зону горения. Газ, поддерживающий горение, вводят в середину этого потока. Часть газа устремляется вверх, сжигая вредный осадок на зернах материала, и удаляется через верхнюю часть колонны. Другая часть газа направляясь вниз, дожигает несгоревшие примеси, удаляется из нижней части колонны. Зернистый материал и газ охлаждаются в теплообменной зоне нижней части колонны.

Л. Х.

**73683 П. Приготовление носителей для платиновых катализаторов (Preparation of supported platinum metal catalysts)** [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 715739, 22.09.54 [Petroleum, 1955, 18, № 3, 116 (англ.)]

Носитель, состоящий из  $\text{SiO}_2$  и (или)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обрабатывают при pH выше 3,5 р-ром соединения Pt, напр. аминокислоты Pt. Продукт сушат и удаляют летучее азотсодержащее основание.

Ю. Г.

**73684 П. Устойчивые порошкообразные галогениды щелочноземельных металлов, металлов группы железа и других для применения в строительном деле. Брандт (Beständige pulverförmige Erdalkali-, Erd- und Eisenmetallhalogenide zur Verwendung im Bauwesen. Brandt Karl).** Пат. ФРГ 986673, 15.12.55

Неустойчивые гигроскопичные соли щел.-зем. металлов, металлов группы железа и др. стабилизируют для использования в строительном деле с помощью мочевины, ее производных или других аналогичных продуктов и в первую очередь  $\text{CaCN}_2$ . Гигроскопичную соль размалывают или сплавляют с любым из указанных в-в. Соотношение между солью и стабилизатором в зависимости от характера соли составляет от 4:1 до 1:1. Стабилизирующие в-ва улучшают свойства строительных материалов, в состав которых входят соответствующие соли. Смеси устойчивы на воздухе и с успехом могут применяться для обработки различных бетонных поверхностей.

Л. Х.

**73685 П. Способ приготовления люминесцентных составов, содержащих галогенфосфат щелочноземельного металла. Ленц (Verfahren zur Herstellung von Erdalkalihalogенphosphat-Leuchtstoffen. Lenz Ilse).** Пат. ГДР 10108, 26.07.55

Для образования кристаллич. структуры светящегося состава, подобной апатиту, смесь твердых исходных материалов, напр.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$  или их смесь,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  или их смесь, галогенид Ca и активаторы (0,4—2% Sb в виде  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и 0,1—5% Mn (II) в виде карбоната, фосфата или хлорида), нагревают в присутствии воздуха или инертного газа при 1000—1100°, предпочтительно в несколько ступеней, между которыми состав измельчают и перемешивают. Затем состав промывают дистилл. или слабо подкисленной водой и сушат при 100—120°. Фосфат можно брать с избытком до 20%. Пример. Смесь измельченных и высушенных (в г):  $\text{CaCO}_3$  48,2,  $\text{CaF}_2$  4,2,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  43—48,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  2 и  $\text{MnCO}_3$  1,15 нагревают 1—2 часа при 1000—1100° и поступают как указано выше.

Г. Р.

**73686 П. Способ приготовления кальцийсиликатных люминофоров. Вицман (Verfahren zur Herstellung von Calciumsilikatlumino-phoren. Witzmann Hans).** Пат. ГДР 10106, 26.07.55

Смесь  $\text{CaCO}_3$  с чистой кремнекислотой, имеющей развитую поверхность, и добавками  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  и мелкокристаллич.  $\text{MnO}_2$  прокалывают, после чего измельчают и просеивают. Перед прокалыванием к смеси можно добавлять  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , способствующий разрыхлению спека. Пример. Смесь (в г):  $\text{CaCO}_3$  45, кремнекислоты 45,

$\text{PbC}_2\text{O}_4$  4 и  $\text{MnO}_2$  2 обрабатывают ~10 час. в шаровой мельнице, добавляют 25 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , еще раз обрабатывают 1 час и прокалывают 8—10 час. при 1140°. Полученный рыхлый спек осторожно раздавливают в ступке, еще раз 1—2 часа прокалывают при той же т-ре, а затем просеивают.

Л. Х.

**73687 П. Люминофоры на основе фосфата цинка. Шаффер, Дейвис (Zing phosphate phosphor. Shaffer Francis N., Davis Alden B.).** [Sylvania Electric Products Inc.]. Пат. США, 2723958, 15.11.55

Люминофоры (Л) с голубым или синим свечением получают при прокаливании смеси фосфатов Zn и Ba или Sr, активированных  $\text{Sn}^{2+}$ . Отношение сумм  $g$ -атом Zn и Ba (или Sr) :  $\text{PO}_4^{3-}$  равно 1,1—1,45, Zn : Ba или 1/25 до 3 и содержание Sn 0,03—0,20  $g$ -атом на 2 моля  $\text{PO}_4$ . Для шихты используют  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  (I),  $\text{BaHPO}_4$  (II),  $\text{SrCO}_3$  (III),  $\text{BaCO}_3$  (IV),  $\text{SnO}$  (V),  $\text{ZnO}$  (VI) и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (VII). Прокалывание ведут в атмосфере  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  или  $\text{NH}_3$ . Для получения Л с синим свечением смешивают 32,1 г I, 4,66 г II, 13,82 г IV и 0,67 г V; прокалывают смесь несколько часов при 850° для удаления газов ( $\text{NH}_3$  и др.), измельчают и повторно прокалывают в закрытом фарфоровом тигле в течение 1/2 часа при 760° в атмосфере 12%  $\text{H}_2$  и 88%  $\text{N}_2$  и охлаждают в этой же атмосфере. Для получения Л с очень насыщ. синим свечением при возбуждении 2537А смешивают 4300 г I, 1660 г IV и 8 г V и прокалывают в закрытых кварцевых тиглях на воздухе в течение 6 час. при 830°. Плав измельчают в течение 1/2 часа в  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Для получения Л с голубым свечением при возбуждении 2537А смешивают 7,93 г II, 2,34 г IV, 1,05 г I, 0,169 г VI и 0,135 г V, прокалывают в открытом фарфоровом тигле в атмосфере водяного пара и  $\text{N}_2$  с 4 об. %  $\text{H}_2$  в течение 1/2 часа при 1080° и охлаждают в этой же атмосфере. Л с синим свечением получают также при прокалывании в закрытом фарфоровом тигле при 790° в течение часа смеси из 35,82 г I, 10,34 г III, 0,67 г V или при 850°, в течение 1/2 часа смеси из 13,21 г VII, 7,32 г VI, 8,89 г IV и 0,38 г V.

Б. Г.

**73688 П. Люминофор из борарсената магния. Кобуке, Уэхара (Magnesium boroarsenate phosphor. Kobuke Yoshimasa, Uehara Yasuo)** [Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.]. Пат. США 2714095, 26.07.55

Люминофор с общей ф-лой:  $m\text{MgO} \cdot n\text{As}_2\text{O}_5 \cdot p\text{B}_2\text{O}_3$  и активатором Mn, где  $m = 4-8$  и  $n = 0,8-0,05$ , получают прокалыванием при 1100° в течение 15—30 мин. смеси из окиси, нитрата или карбоната Mg с  $\text{As}_2\text{O}_5$  (I) или  $\text{As}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (II). Получающийся люминофор с красным свечением имеет квантовый выход 0,9 и высокую стабильность при облучении УФ-светом. При возбуждении катодными лучами люминофор дает тоже красное свечение. Лучшие образцы получают при смешении 6 молей  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  III, 1 моля I, 0,1 моля II и 0,1 моля  $\text{MnCl}_2$  (IV) в воде. Смесь сушат, размалывают и прокалывают 30 мин. при 1100°. В качестве плавней можно применять LiF,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Хорошие люминофоры получают также при следующих рецептах шихт: 8 молей III, 1 моль I, 0,05 моля II и 0,05 моля  $\text{MnSO}_4$ ; или 5 молей  $\text{MgCO}_3$ , 1 моль I, 0,025 моля II и 0,01 моля  $\text{MnSO}_4$ ; или 6 молей III, 1 моль I, 0,05 моля II, 0,1 моля IV и 0,2 моля LiF, или 0,2 моля  $\text{ZrO}_2$ , или 0,2 моля  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Примеси Cd, Sb, Bi, Si, Ti, Fe, W, Mo и Sn являются гасителями для этого люминофора.

Б. Г.

**73689 П. Способ изготовления электролюминофоров. Батлер, Дейвис (Method of making electroluminescent phosphors. Butler Keith H., Davis Alden B.).** [Sylvania Electric Products Inc.]. Пат. США 2728731, 27.12.55

Для получения электролюминофора, активированного Cu и содержащего малое кол-во Pb, смесь сульфидов Zn, Cd или ZnSe, CdSe с активаторами Cu и Pb обжигают при 650—980° при ограниченном доступе воздуха для того, чтобы образовался поверхностный черный слой на смеси. Этот слой удаляют и используют оставшийся под ним люминофор, который подвергают измельчению. Процесс основан на том, что при прокаливании в закрытых фарфоровых тиглях шихты из ZnS, содержащей соединения Pb, получается королек, на верху которого выделяется черный слой, обогащенный PbS. Люминофор под этим слоем имеет значительно большую яркость, чем люминофор, полученный при прокаливе в открытых сосудах в токе  $N_2$ . Для получения зеленого электролюминофора смешивают 950 г ZnS (содержащего 2,5 вес.  $D ZnCl_2$ ), 41 г ZnO, 5,4 г  $PbCO_3$  и 0,8 г CuO, размалывают в молотковой мельнице и перемешивают 2 часа. Шихту прокаливают ~760° (возможно прокаливать при 730—1030°), затем отделяют верхний черный слой, а остальное промывают  $CH_3COOH$  и  $H_2O$ . Для получения синего люминофора смешивают 475 г ZnS (содержащего 0,025 вес. % Cl) с 20 г ZnO, 0,68 г  $PbCO_3$  и 0,24 г CuO и прокаливают при ~900°. Желтый люминофор получают при прокаливании при ~900° шихты из 950 г ZnS (содержащего 2,5% Cl), 40 г ZnO, 5,34 г  $PbCO_3$ , 0,80 г CuO и 17,30 г  $MnCO_3$ . Люминофоры с более мелким зерном получают при двукратном прокаливании. Напр., сначала прокаливают смесь 500 г ZnS (с 2,5% Cl) с 0,24 г CuO; затем массу растирают, загружают в тигли емк. 40 мл и сверху насыпают ~0,05 г соединений Pb ( $PbS$ ,  $PbO$ ,  $Pb_2O_3$  или  $PbO_2$ ), покрывают крышкой и прокаливают при 860°. После чего верхний черный слой удаляют. Вместо ZnS применяют CdS или ZnSe или CdSe. Б. Г.

**73690 П. Сцинтиллирующие химические материалы.** Хайман (Fluorescent chemical scintillators. Huma Mark, Jr). Пат. США, 2710284, 7.06.55

Сцинтиллирующий материал представляет собой пластик (полистирол, его производные и сополимеры), в котором растворены  $n,n'$ -дифенилстильбен и  $n$ -терфенил. Пример. В вертикальную пирексовую пробирку (диам. 30 мм и длиной 25 см, с отводной трубкой диам. 10 мм у открытого конца) вводят 0,025 г  $n,n'$ -дифенилстильбена, 3 г  $n$ -терфенила и 100 мл мономера винилтолуола (дважды перегнанного в вакууме), охлаждают до 0°, откачивают до давл. ~1 мм рт. ст. (в течение часа) и отпаивают. Запаянную пробирку помещают в печь при 110°, где в течение 1—2 час. происходит растворение  $n,n'$ -дифенилстильбена и  $n$ -терфенила в винилтолуоле. После растворения пробирку выдерживают при 110° в течение 24 час. (для полимеризации), при 130° — 24 часа и при 140° — 48 час. Далее в течение 6 час. охлаждают до 75° и выдерживают 14 час. Пробирку вскрывают, помещают в воду при 75° и все охлаждается до комнатной т-ры, после чего пробирку разбирают и извлекают пластик. При изготовлении пластика можно вводить также только один  $n,n'$ -дифенилстильбен или же его производные. Конц-ия  $n,n'$ -дифенилстильбена от 0,01% до максим., растворимой в гримеящемся мономере (лучше 0,1%); конц-ия  $n$ -терфенила может доходить до 5% (лучше 3—5%). Б. Г.

**73691 П. Люминесцентный экран (Ecran luminescent)** [N. V. Philips Gloeilampenfabriken]. Франц. пат. 1076942, 03.11.54, [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 87 (франц.)]

Нагревают Zn, P, Si,  $O_2$  и Mn (в качестве активатора). Кол-ва элементов подбирают так, чтобы молекулярные соотношения  $ZnO : SiO_2$  составляли от 1:1 до

2,2:1;  $MnO : ZnO$  между 1:5 и 1:200;  $P_2O_5 : ZnO$  между 1:10 и 1:400. Продукт р-ции при нормальной т-ре дает устойчивую люминесценцию, в которой наблюдается максимум между 6000 и 6200 Å. Люминофор имеет ф-лу: 2 ZnO, 1  $SiO_2$ , 0,03  $P_2O_5$ , 0,05 MnO.

Ю. М.

**73692 П. Термоионный катод.** Боутел, Майлс, Руксби, Стюард (Cathode thermionique. Bowtell James N., Miles Edward E., Rooksby Harold P., Steward Edward G.) [The General Electric Co.]. Франц. пат. 1060976, 7.04.54 [Vide, 1955, 10, № 57, 86 (франц.)]

Катод для флуоресцентной разрядной трубки, заполненной газом или паром, имеет (в качестве материала для эмиссии электронов) смесь одного или нескольких вольфраматов шел.-зем. металлов с ф-лой  $X_2WO_6$ , где X — один или несколько шел.-зем. металлов. В. Д.

**73693 П. Покрывание для металлов.** Хапп (Coating for metals. Happe Arthur H.). Пат. США 2711974, 28.06.55

Металлы покрывают тонким слоем смеси, состоящей из (в вес. %): водн. р-ра силиката Na (уд. в. 1,29 с высоким содержанием Na) 50, окисей Co и Ni по 15, раскисленного вермикулита 10, каолина 10, и нагревают при 400—425°.

Е. Б.

**73694 П. Способ обработки поверхности вольфрамовых контактов.** Танабэ Таусабуро, Сакураи, Кацуми (タンダステン接点の表面処理方法. 田邊長三郎, 櫻井克己) [株式会社日立製作所, Кабу-сики Кайся Хитати Сэйсакусё]. Япон. пат. 5862,

Для получения W-контакта с малым электрич. сопротивлением немедленно после электрополировки контакта в электролите NaOH контакт погружают: на 1—2 мин. в 10%-ный KOH, на 1—5 мин. в 5—10%-ный горячую разб. HCl (к-ту), на 5 мин. в 10%-ную HF (к-ту), а затем промывают водой. Г. Р.

**73695 П. Детали, имеющие износоустойчивую поверхность, и метод их приготовления.** Формштейер, Крафтон (Articles having a wear resisting surface and method of making the same. Formsteyer Marcel, Crafton Curt). Канад. пат. 513443, 7.06.55

Окись элемента, образующего карбид (напр.,  $TiO_2$ ) смешивают с порошком углеродистого материала и нагревают до 500—1000°, пропуская над смесью галоген, чтобы получить газообразный галогенид и CO. Далее удаляют непрореагировавший галоген, добавляя  $H_2$  и приводят полученную смесь галогенида, CO и  $H_2$  в контакт с науглероженной поверхностью детали, так что образующийся карбид выделяется сразу же на этой поверхности. Детали могут иметь карбидный слой лишь на тех участках поверхности, которые подвергаются износу. В. Ш.

**73696 П. Способ приготовления твердых и износоустойчивых формованных тел (Verfahren zur Herstellung von harten und verschleissfesten Formkörpern)** [A.-G. für Unternehmungen der Eisen- und Stahlindustrie]. Швейц. пат. 295147, 16.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 37, 8722 (нем.)]

Формованные тела готовят из порошка  $B_4C$  с величиной зерен 0,1—30 мк посредством спекания под давлением при т-ре < 2000°. К этому порошку можно подмешивать до 15% порошков металлов с более низкой т-рой плавления (напр., Fe, Co, Ni и или Cu). В. Ш.

**См. также:** Переработка продуктов атомного распада 73869



## КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

- 73697.** Состояние проблемы коррозии металлов. Шикорр (Stand der Erforschung der Metallkorrosion. Schikorr Gerhard), Naturwiss. Rundschau, 1956, 9, № 5, 193—199 (нем.)  
Популярное изложение теоретич. основ электрохим. коррозии металлов. А. Ш.
- 73698.** Коррозия как электрохимический процесс. Юлиг (Corrosion as an electrochemical process. Uhlig Herbert H.), Bull. India Sec. Electrochem. Soc., 1956, 5, № 1, 11—14 (англ.)
- 73699.** Электрохимическая коррозия в растворах, близких к нейтральным. Эванс (Electrochemical corrosion in nearly neutral liquids. Evans U. R.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 1, 73—85 (англ.)  
Обзор. Библ. 71 назв. Р. А.
- 73700.** Основные принципы коррозии. IV. Предупреждение коррозии. Вернон (Principles of corrosion. 4. Prevention of corrosion. Vernon W. H. J.), Corros. Prevent. and Control., 1955, 2, № 2, 21—29 (англ.)  
Рассматриваются вопросы защиты от коррозии с помощью изменения состава металла и нанесения защитных металл. и неметаллич. покрытий. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 39269. Е. М.
- 73701.** Химическая и электрохимическая коррозия. Грубич (Chemische und elektrochemische Korrosion. Grubitsch Heribert), Z. Metallkunde, 1956, 47, № 3, 184—190 (нем.; рез. англ.)  
Приведен обзор определенных электрохим. коррозии и хим. разрушения металлов, к которым автор относит топохим. процессы, протекающие на межатомах состояниях. Дана классификация различных топохим. случаев хим. коррозии. Подчеркивается значение ионной адсорбции, которая рассматривается в качестве первич. стадии коррозионного процесса. Библ. 104 назв. А. Ш.
- 73702.** О кинетике коррозионного процесса. Шульгин А. И., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 3, 369—379  
Рассмотрены термодинамич. основы процесса коррозии металлов (ПК); с помощью схематич. поляризационных диаграмм разобрана кинетика ПК. Делается вывод, что движущей силой ПК служит разность потенциалов анода и окислительно-восстановительного потенциала коррозионного р-ра; собственный потенциал катодных участков не влияет на кинетику ПК. По мнению автора, кинетика ПК полностью обусловлена поляризационными явлениями на аноде и катоде. Даны в общем виде полные кинетич. ур-ния анодного и катодного процессов. А. Ш.
- 73703.** К вопросу изучения коррозионных свойств металлов. Окнин И., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 3, 360—369  
На примерах Fe в р-рах  $\text{HNO}_3$  различной концентрации разобраны диаграммы зависимости от потенциала скорости коррозии  $V_k$  и скорости взаимодействия среды с электронами металла  $V_e$ . Такие кривые могут быть построены, если известны значения  $V_k$  при катодной и анодной поляризации. Указываются некоторые применения диаграмм  $V_k$  и  $V_e$  для описания коррозионного поведения металлов, в частности в агрессивных средах в производственных условиях; при наступлении пассивного состояния, которое имеет место, если  $V_e > V_k$ , при потенциале, близком к окислительному потенциалу среды. А. Ш.
- 73704.** Электрохимическая теория коррозии и пути повышения коррозионной устойчивости металлических сплавов. Томашов Н. Д. (Teoria electrochimică a coroziei și căile de mărire a rezistenței la corozie a aliajelor metalice. Tomașov N. D.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1956, 10, № 1, 36—55 (рум.)  
Перевод см. РЖХим, 1955, 57251.
- 73705.** Защита от ржавчины путем пассивации. Хеберлинг (Rostschutz durch Passivierung. Heberling Hans), Kälte, 1954, 7, № 9/10, 264—265 (нем.)  
Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 49445.
- 73706.** Механизм коррозии стали. Аш (Le mecanisme de la corrosion de l'acier. Hache A.), Corros. et anticorros., 1956, 4, № 4, 115—125 (франц.)  
Длительное изучение механизма коррозии стали (0,07% C) в морской воде в лабор. и естественных условиях позволило сделать вывод о том, что связь между флорой, фауной, временем года, действием солнечных лучей и биол. свойствами морской воды является не менее важным фактором коррозии, чем т-ра и соленость воды. Малые изменения солености воды не могут вызвать заметных изменений ее агрессивности по отношению к стали. Автором начато изучение явлений фотосинтеза с точки зрения их влияния на механизм коррозии стали в морской воде. Для лабор. исследований рекомендуется малый срок испытаний (16—24 час.), в течение которого сохраняются биол. свойства воды. Т. Ш.
- 73707.** Линии солидуса систем окисл. металла/ $\text{V}_2\text{O}_5$  и механизм ускоренного разъедания металлов пяти-окисью ванадия. Лукас, Уэддл, Прис (The liquidus of metal-oxide/ $\text{V}_2\text{O}_5$  systems and the mechanism of accelerated attack on metals by  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Lucas G., Weddle M., Preece A.), J. Iron and Steel Inst. (London), 1955, 179, № 4, 342—347 (англ.)  
См. РЖХим, 1956, 53892. И. Л.
- 73708.** Значение факторов, кажущихся второстепенными, в вопросах коррозии конденсаторных и охлаждающих трубок. Бреккон, Бейнс (The significance of apparently minor factors in corrosion problems affecting condenser and cooler tubes. Breckon C., Baines J. R. T.), Trans. Inst. Marine Engrs, 1955, 67, № 10, 363—372 (англ.)  
Обзор по вопросам повышения коррозионной стойкости а-латуни путем введения в нее небольших кол-в мышьяка и создания Al-латуни с 2% Al, повышения коррозионной стойкости Cu-Ni сплавов 80—20 и 70—30 путем легирования их небольшим кол-вом Fe и Mn, создания сплава 90—10 с Fe и Mn, а также по вопросам значения местоположения и условий работы конденсаторных трубок в эксплуатации. И. Л.
- 73709.** Коррозия и остаточный ток. Грубич (Korrosion und Reststrom. Grubitsch Heribert), Werkstoffe und Korrosion, 1954, 5, № 12, 500—508 (нем.; рез. англ., франц.)  
Изучено влияние ряда факторов (рН р-ра, природы и состояния поверхности катода и др.) на величину установившегося тока и на кинетику достижения его стационарного значения после размыкания внешней цепи в системе  $\text{Me}_1(\text{L}_1, \text{L}_2)\text{Me}_2$ . В качестве катода  $\text{Me}_1$  испытаны Fe и Pt, а в качестве анода  $\text{Me}_2$  — Fe, Zn, Cd, Bi, Cu.  $\text{L}_1$  и  $\text{L}_2$  — р-ры с различным значением рН. В большинстве случаев состав  $\text{L}_1$  и  $\text{L}_2$  был одинаков, в некоторых — различный или отличался лишь природой барботирующих через них газов. Условия проведения опытов соответствовали кислородной деполяризации, скорость которой лимитируется диффузией кислорода к катоду, определяемой в стационарных условиях первым законом Фика. Испытания показали, однако, что сила остаточного тока зависит от ряда величин, не учитываемых ф-лой Фика. Так, имеет значение природа металла, величина его истинной поверхности (при той же геометрии), рН р-ра, разность потенциалов между катодом и анодом, сопротивление ячейки. Установление стационарного значения остаточного тока представляет собой наложение процессов создания диффузионного слоя, деполяризации кислорода, адсорбированного катодом за

время, в течение которого цепь была разомкнутой, и перезарядки двойного электрич. слоя. После достижения остаточного тока сохраняется лишь деполаризация кислорода, диффундирующего к поверхности катода. Из опытов следует, что на поверхности Pt образуется не фазовый окисел, а адсорбированное соединение  $Pt-NO_2$ .

Е. М.

**73710.** Температурный коэффициент и энергия активации почвенной коррозии железа. Маркович, Карсулин, Дуги, Загар (Der Temperaturkoeffizient und die Aktivierungsenergie der Korrosions-Reaktionen des Eisens im Erdreich. Markowicz T., Karsulin M., Dugi Z., Zagard.). Werkstoffe und Korrosion, 1956, 7, № 3, 138—139 (нем.; рез. англ., франц.)

В 2 сериях испытаний, выполненных авторами и различавшихся по степени увлажнения нескольких видов почв (чернозем, песок кварцевый и речной, глина), определялся температурный коэфф. скорости почвенной коррозии Fe и рассчитывалась энергия активации  $E$  этого процесса в интервале  $t$ -р 20—40°. Установлены менее высокие значения  $E$  (9,4—10,7 ккал/г) в почвах, насыщ. влагой, по сравнению с значениями  $E$ , которые получены в случаях коррозии в почвах с 20%-ной влажностью (12,0—15,3 ккал/г). Наименьшие значения  $E$  = 4,6—9,6 ккал, полученные в черноземе, по мнению авторов, обусловлены наличием гуминовых к-т, способствующих коррозии Fe.

А. Ш.

**73711.** Коррозия под напряжением болтов из марганцовистой бронзы. Бёрзиг, Шплитгербер (Spannungskorrosionen an Schrauben aus Manganbronze. Börsig F., Splittgerber E.), Maschinenschaden, 1955, 28, № 9/10, 129—132 (нем.)

При испытании аппарата для разложения воздуха под давлением, равном 40% от предельного значения, вследствие разрушения болтов, крышка конденсатора отлетела. Болты были изготовлены из Mn-бронзы состава (в %): Cu 84,4, Mn 14,9, Sn 0, Ni 0,19, предел прочности и удлинение которой были соответственно равны 54,5 кг/мм<sup>2</sup> и 23,3%. Исследование макрошлифов показало, что здесь имело место коррозионное растрескивание. С целью изучения этого явления образцы, изготовленные из Mn-бронзы, испытывались на коррозию под напряжением в продолжение 4 недель в составе, применяемом при пайке защитной камеры: р-р ZnCl<sub>2</sub>, нейтрализован ZnO до pH 5,4 в 0,5%-ном р-ре HCl (к-та) и в 10%-ном р-ре аммиака. Результаты испытаний показали, что коррозионное растрескивание происходит только в условиях воздействия аммиака. Следующая серия опытов по коррозии под напряжением проводилась под нагрузками ниже предела текучести, несколько выше предела текучести, но при небольшой остаточной деформации и при заметной остаточной деформации. Образцы в течение 14 дней выдерживались над р-ром, содержащем 0,2 г/л аммиака. На образцах, подвергнутых пластич. деформации, появились заметные трещины. Металлографич. исследование обнаружило трещины на всех образцах. Высказано предположение, что причиной коррозионного растрескивания болтов из Mn-бронзы является аммиак, следы которого содержатся в атмосфере производственного помещения.

Е. З.

**73712.** Межкристаллитная коррозия высокохромистых сталей. Левин И. А., Тр. Комис. по борьбе с коррозией металлов. АН СССР, 1956, вып. 2, 34—53

Статья посвящена исследованию межкристаллитной коррозии (МКК) высокохромистых сталей (ВХС). Скорость коррозии определялась методом измерения электросопротивления. Влияние термич. обработки изучалось при помощи снятия поляризационных диаграмм для зерна и грани зерна микроэлектрохим. методом и наблюдения за ходом коррозии на шлифе образца под микроскопом. В результате проведенных исследований выявлено, что склонность к МКК ВХС вызывается вы-

делением карбидов по границам зерен, имеющим место при быстром охлаждении стали с высоких температур. Склонность к МКК наблюдается у сталей, содержащих свыше 13% хрома. При миним. исследованном содержании углерода в 0,025% наблюдается весьма интенсивная МКК. Повторное нагревание ВХС до 600—800° ликвидирует склонность ВХС к МКК. При увеличении величины зерна скорость МКК увеличивается. Показано, что в случае чистой МКК в р-р переходит только железо, а в случае коррозии зерен железо и хром в соотношении, приблизительно соответствующем их содержанию в стали. Показано существование промежуточной стадии неустойчивости зерна при устойчивой пограничной зоне. Установлено, что механич. напряжения замедляют пассивацию стали. Указано на возможность снижения МКК, изучены X сталей путем легирования их титаном.

В. Л.

**73713.** Дискуссия по статье Расмуссена «Коррозия под действием сальниковой набивки вентиля». Лакит.—Ответ автора (Discussion on «Corrosion by valve packing» by L. M. Rasmussen. LaQue Frank L. Author's reply), Corrosion, 1955, 11, № 12, 71—72 (англ.)

Приводится содержание дискуссии по вопросу влияния прокладки клапана на скорость коррозии. Обсуждается влияние зазоров на коррозию нержавеющей стали и возможность разрушения на этих участках пассивной пленки. При контакте графита с Zn, защитное действие последнего ослабевает. Поэтому при замене графита Zn можно ожидать повышения эффективности электрохим. защиты. В ответе автора отмечается, что при применении Ti для изготовления шпинделя клапана получены положительные результаты. При хранении шпинделей клапана, покрытых графитной смазкой, в контакте с влажной прокладкой возникали точечные очаги коррозии. При замене графита слюдой замечалось, что последняя обладает склонностью к «выветриванию». Отмечается большое влияние Zn на нержавеющую сталь при т-рах перегретого пара. См. РЖХим, 1956, 11686.

Е. З.

**73714.** Защита от коррозии черных металлов. Хадсон (The prevention of the corrosion of ferrous metals. Hudson J. C.), J. Instn Electr. Engrs, 1956, 2, № 14, 84—88 (англ.)

Рассматриваются основные методы защиты черных металлов от коррозии, известные в практике. Указывается, что если агрессивная среда по отношению к металлу обладает высокой активностью, то добавкой замедлителей коррозии можно снизить скорость коррозии. Отмечается необходимость наличия доступных узлов, несложной конфигурации конструкции, защищаемой от коррозии покрытиями. Так как нержавеющие стали состава (в %): Cr 18, Ni 8, Mo 2,5, очень дороги, рекомендуются низколегированные стали. Одной из лучших марок сталей этого типа является сталь с 1% Cr и 0,6% Si при большем содержании P и Si, чем в обычной стали. Такие стали обладают хим. стойкостью в несколько раз большей, чем обычные мягкие стали. Указывается также на большое значение подготовки поверхности при защите металла от коррозии лакокрасочными покрытиями. Наиболее эффективными и экономичными являются травление и пескоструивание, а также двойной метод травления. При двойном методе травления сначала удаляют окалину горячим р-ром H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, затем промывают горячей водой и, наконец, деталь погружают на несколько минут в горячий р-р H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Грунтовку наносят на еще теплую сухую поверхность детали. Рассматриваются различные методы нанесения металлич. покрытий (главным образом Zn и Al). В случае очень агрессивной атмосферы металлич. покрытие дополнительно покрывают лаком или краской. Электрохим. защита применяется для предохранения стальных конструкций от подземной коррозии или морской воды.

Катодную защиту следует рассматривать как дополнение к другим видам эффективной защиты, но не как заменяющую ее. Г. М.

**73715. Изучение коррозии легких металлов.** Финк (Korrosionsstudien an Leichtmetallen. Fink Frederick W.), Werkstoffe und Korrosion, 1956, 7, № 2, 82—84 (нем.)

Рассмотрены вопросы применения Al, Mg и Ti в промышленности в зависимости от их коррозионной стойкости. Отмечено большое значение чистоты металла. Примесь 0,005% Fe увеличивает скорость коррозии (СК) сплавов Al-Zn-Mg. в морской воде, при повышении содержания Fe до 0,05% СК увеличивается в 30—100 раз. Вредное действие примесей Fe, Ni и Cu может быть предотвращено добавкой небольших кол-в Mn. Указано на разработку нового антикоррозионного сплава Mg с 10% Li, имеющего, однако, ограниченную прочность. При изготовлении из Al труб для питьевой воды даже следы Fe или Cu в воде вызывают коррозию. Отмечена высокая стойкость Ti в морской воде (СК 25 м за 1250 лет). Материалами, стойкими в отбросных топочных газах, являются сталь, плакированная Al, и, возможно, сочетание Al с керамикой. покрытием. Отмечено явление сильной коррозии при использовании Al в теплообменниках, соприкасающихся с водой высокой чистоты при повышенных т-рах, напр. в атомных силовых установках. Указано на возможность применения Mg в условиях тропич. влажности при соприкосновении с пищевыми продуктами и с потом. Я. Л.

**73716. О поведении алюминия в буферных растворах.** Турки, Маху, Хуссейн (Über das Verhalten von Aluminium in Pufferlösungen. Tourky A. R., Machu W., Hussein K.), Aluminium, 1955, 31, № 12, 599—604 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследование чистого Al в буферных р-рах с pH 1—14 показало, что самая незначительная пористость пассивного или естественного защитного слоя при pH 4—8 зависит даже от миним. растворимости покровного слоя ( $Al_2O_3$  или  $Al(OH)_3$ ). Путем предварительной катодной обработки оказалось возможным достигнуть незначительного разрыхления, а следовательно, и активации покровного слоя. Измерения потенциалов показали полное совпадение с величинами пористости, при которых была установлена U-образная форма кривой зависимости потенциала и пористости от значений pH. Ионы фосфатов способствуют, а ионы хлора ухудшают процесс образования защитной пленки. При pH < 3 состав буферной смеси не оказывает влияния на потенциал и пористость, так как здесь преобладает активность H-ионов. В. П.

**73717. Действие на железо кислот фторидов щелочных металлов, особенно смеси «WB<sub>4</sub>».** Шульце (Das Verhalten von Alkalihydrogenfluoriden, insbesondere des Hydrogenfluoridgemisches «WB<sub>4</sub>» gegenüber Eisen. Schulze Bruno), Werkstoffe und Korrosion, 1953, 4, № 10, 349—356 (нем.)

Исследована стойкость Fe по отношению к кислотным фторидным р-рам K и NH<sub>4</sub>, используемым для пропитки древесины, а также в смеси кислот фторидов-смеси «WB<sub>4</sub>», в состав которой автором введен замедлитель коррозии. Точный состав смеси не указан. Делается вывод, что наиболее слабые коррозионные явления наблюдались в результате воздействия на Fe пропиточной смеси «WB<sub>4</sub>» как в опытах с непосредственным погружением, так и при контакте Fe с деревом, а также в газовой фазе. А. Ш.

**73718. К вопросу коррозии стали в смесях серной и азотной кислот.** Титов А. В., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 82—84

Приведены результаты коррозионных исследований стали — 2 в смесях HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различном соотношении в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O и HNO<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O, где

n = 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; и 10. Установлено, что коррозия стали в смеси к-т меньше коррозии в исходных к-тах, что может быть объяснено образованием хим. соединения, напр. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 4SO<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O. При увеличении кол-ва H<sub>2</sub>O в системе начинается гидролиз этого соединения с образованием исходных к-т. Разрушение полученного соединения наступает при наличии в смеси воды в кол-вах, соответствующих 3 > n > 2. В. Л.

**73719. Борьба с коррозией оборудования в производстве нефти и газа.** Гаттенмейер, Хьюс, Сигер (Corrosion control in oil and gas producing equipment. Gattenmeyer J. L., Hewes F. W., Seager W. H.), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1956, 49, № 525, 31—36 (англ.)

Обзор, освещающий следующие вопросы: какое оборудование наиболее подвержено коррозии (К), механизм К, основные методы борьбы с К и примеры их применения к нефтепромысловому оборудованию. И. Л.

**73720. Изучение коррозии в морской среде.** Каллам (L'étude de la corrosion en milieu marin métropolitain. Callame Bernard), Corros. et anti-corros., 1956, 4, № 3, 81—89 (франц.)

Сравниваются климатич. условия различных приморских коррозионных станций метрополиса Франции и результаты соответствующих коррозионных испытаний по сравнению с коррозией в промышленных условиях. Рассматриваются свойства морской воды и различия коррозионных условий в морской воде для различных коррозионных станций, а также роль биологич. процессов в явлениях коррозии. З. С.

**73721. Коррозионная стойкость в морской воде различной металлической проволоки, используемой для кольцевания рыб.** Форрестер, Кетчен (The resistance to salt water corrosion of various types of metal wire used in the tagging of flatfish. Forrester C. R., Ketchen K. S.), J. Fisheries Res. Board Canada, 1955, 12, № 1, 134—142 (англ.)

Описание экспериментов по визуальному определению коррозии в морской воде проволоки из Ni, нержавеющей стали и Ag, применяемой для кольцевания рыб. А. Ш.

**73722. Опыт защиты от ржавления стальных подводных конструкций.** Мюллер (Erfahrungen beim Rostschutz von Stahlwasserbauten. Müller Kurt), Hansa, 1956, 93, № 12—13, 550—553 (нем.)

Приведен обзор условий работы защитных покрытий в различных зонах стальных конструкций, погруженных в воду (воздух, переменный уровень воды, под водой). Рассмотрены различные виды защитных покрытий и материалов. Приведены сведения общего характера о поведении защитных покрытий в указанных условиях и экономичности применения этих покрытий. А. М.

**73723. Коррозия и защита от коррозии в судостроении.** Зайтнер (Korrosion und Korrosionsschutz im Schiffbau. Sautner K.), VDI-Zeischrift, 1955, 97, № 22, 747—752 (нем.)

Описание основ коррозии (К), К наружной поверхности корпуса судна, К блуждающими токами, влияния обработки поверхности и оставшейся окислы, влияния контакта разнородных металлов, особенностей внутренней К судна, зависимости К от типа перевозимых нефтепродуктов. Краткое описание обычной морской атмосферной К и К охладителей и конденсаторов, а также описание применения антикоррозионных мероприятий. Приводятся способы предупреждения блуждающих токов. Указывается на удаление окислы различными методами. К на корме часто предупреждается применением Mg-анодов. Краски, широко применяемые для защиты без добавочной электрохим. защиты, не дают достаточно удовлетворительных результатов. Для ускорения образования защитного слоя металла в короткий начальный период применяется ток большой плотности



1,0—4,3  $\text{a/m}^2$ . Для поддержания действия катодной защиты требуется ток при неподвижном электролите 0,3  $\text{ma/m}^2$  и при подвижном 0,4  $\text{ma/m}^2$ . В грузовых танках защита от К может осуществляться высушиванием воздуха, подаваемого в пространство над грузом. В балластных танках применяется с успехом катодная защита Mg-анодами. Для быстрого создания защитного известкового слоя в танках применяются дополнительные временные аноды. Для защиты холодильников и конденсаторов применяются Mg-аноды. В. П.

**73724. Коррозионные проблемы на нефтеочистительном заводе в Стенло. Николсон** (Corrosion problems at Stanlow refinery. Nicholson D. H.), Corros. Prevent. and Control., 1956, 3, № 2, 37—39 (англ.)

Указываются методы, применяемые для предотвращения коррозии различного оборудования на нефтеочистительном заводе. Защита от атмосферной коррозии осуществляется окраской оборудования красками на основе эпоксидных смол. Эти смолы сообщают краскам хорошую адгезию, прочность, эластичность и хим. стойкость. Для предотвращения коррозии HCl, которая может образовываться в ректификационной колонне, трубопроводах и конденсаторах, к сырой нефти, до ее нагревания, добавляют NaOH. Кроме того, к парам, выходящим из ректификационной колонны, добавляют  $\text{NH}_4\text{OH}$ , причем pH поддерживают равным 6—7. Образование  $\text{H}_2\text{S}$  в тех участках, где это возможно, предотвращается поддержанием т-ры ниже 350—450°. Там же, где это невозможно, применяют стали, содержащие 2,25% Сг и 1% Мо или 4—6% Сг и 0,5% Мо. В отдельных случаях применяют стали, содержащие 7 и 9% Сг и Мо. Применяют также стали с 11—13% Сг. Для сырых нефтей, содержащих нафеновые к-ты, в которых не стойки обычные и нержавеющие стали, применяют стали с Мо. Чугун защищают от графитизации покрытием его битумом или применением Zn- или Mg-протекторов. На установках крекинга, где применяется 65—85%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , защита оборудования осуществляется путем применения спец. металлов, кислотостойкого кирпича, различных пластмасс, гуммирования и др. М. К.

**73725. Коррозия в нефтяной промышленности. Боc** (Corrosion in the petroleum industry. Boas N.), J. Instn Automot. and Aeronaut. Engrs, 1956, 16, № 1, 5—13 (англ.)

Рассматриваются вопросы коррозии оборудования в нефтяной пром-сти. Применяются цинково-кремниевые краски и электрозащита. Защита Mg-анодами требует дополнительного покрытия, стойкого также к  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Этим условиям отвечают синтетич. смолы. Днища резервуаров защищаются путем установки их на пропантанные мазутом песчаные или на асфальто-мастичные подушки. Наружная сторона резервуаров покрывается цинк-хроматной грунтовкой и Al- или Ti-красками. Стирль как р-ритель ускоряет высыхание, увеличивает стойкость к влаге, щелочам, р-рителям. Битумные и пексовые краски в этих условиях непригодны из-за их атмосферонеустойчивости. Контакт разных грунтов и причины, вызывающие их неоднородность, усиливают коррозию. Для защиты в этих условиях применяется грунтовка на каменноугольном пеке и 2-слойное эмалевое покрытие с асбестовой обкладкой, а также Mg-аноды. От блуждающих токов защищают органич. покрытием, армированным металлч. сеткой. В агрессивных грунтах трубопроводы защищаются битумными покрытиями в сочетании с электрозащитой. Транспортные суда защищают в основном окраской. Для грунтовок предложена смесь свинцового сурика со свинцовыми белилами. Вокруг свинцовых и другого оборудования наносят противоблуждающие смазки. Надводные части и палуба покрываются грунтовкой из свинцового сурика и Al-красками. Палуба океанских судов покрывается спец. маслами без окраски. Эффективна также защита корпу-

сов судов снаружи и внутренних емкостей анодами при условии заполнения их балластом. Перспективны битумитановые краски. Т. Ш.

**73726. Защита стали в предприятиях газовой промышленности. Равалд** (The preservation of steel on gas works (Great Britain). Ravalld L. A.), Chemistry and Industry, 1955, № 48, 1526—1535 (англ.)

Рассматриваются принятые на предприятиях газовой пром-сти способы предварительной подготовки поверхности стальных конструкций и методы антикоррозионной защиты. Приводятся некоторые характерные примеры коррозии. А. Ш.

**73727. Коррозия при низкой температуре под действием конденсата дымовых газов. Часть I, II, III. Кир** (Low-temperature corrosion by flue-gas condensates. Part 1, 2, 3. Kear R. W.), Corros. Technol., 1956, 3, № 2, 59—64, № 3, 78—80; № 4, 125—127 (англ.)

Обзор промышленных методов исследований коррозии металлов в условиях воздействия газов, содержащих окислы S, конденсата  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , соединений хлора и окислов N, применительно к работе отопительных котлов и дымовых труб. Указывается, что коррозия теплообменных поверхностей имеет место при точке конденсации к-ты (ТКК), превышающей т-ру корродирующего металла. При низкой ТКК коррозия слабая или вовсе не имеет места, в некоторых установках с высокой ТКК коррозия отсутствует, скорость конденсации к-ты имеет большее значение, чем скорость при ТКК. При сжигании топлива, содержащего хлориды, в частности мазута, загрязненного морской водой, дымовые газы содержат HCl. Коррозия под действием HCl протекает более интенсивно при низкой т-ре и наличии паров воды. При  $27^\circ > 85\%$  HCl, содержащегося в газах, переходит в конденсат. Наличие HCl на 40% увеличило максимум коррозии стали под действием  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащейся в газах. Роль окислов N, по-видимому, заключается в усилении окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ . Коррозия под действием окислов азота сильнее при малом содержании сернистых соединений в газах, при большом кол-ве в газах  $\text{SO}_3$ , последний вытесняет нитраты из конденсата. Методами борьбы с коррозией, вызываемой конденсатами дымовых газов при низкой т-ре, являются выбор коррозионно-стойких материалов, применение низкосернистого горючего, введение в топливо добавок, связывающих и задерживающих в золе серу и хлор, снижение содержания  $\text{SO}_2$  в дымовых газах путем подачи инертных газов (двуокиси углерода, азота и водяных паров), периодич. очистки нагреваемых поверхностей от продуктов коррозии, повышение т-ры теплопередающих поверхностей, защита железных поверхностей различными в-вами, снижающими каталитич. окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , снижение т-ры конденсации дымовых газов и удаление из них  $\text{SO}_3$ . Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 21314. В. Л.

**73728. Борьба с коррозией трубопроводов для возврата конденсата. Курсо** (Return lines failing? Identify the cause before prescribing treatment. Coursault Joseph R.), Power Engng, 1956, 60, № 2, 66—67 (англ.)

В громадном большинстве случаев причиной коррозии трубопроводов для возврата конденсата является наличие в нем растворенных  $\text{CO}_2$  или  $\text{O}_2$ . В 1-м случае коррозия сказывается в снижении толщины трубы, во 2-м — в образовании язв с красноватыми продуктами коррозии. Для удаления  $\text{O}_2$  в дополнение к термич. деаэрации к питательной воде добавляется  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . В последнее время нашла применение присадка к воде гидразина ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), который не увеличивает содержания твердых в-в в питательной воде. Для борьбы с коррозией в связи с наличием в воде  $\text{CO}_2$  уменьшают карбонатную и бикарбонатную жесткость воды. Очень хорошие результаты могут быть получены при помощи ней-

трализирующих аминов или аминов, образующих защитные пленки. И. Л.

**73729.** Удаление накипи с поверхности нагревания испарителя. Шмидт, Уиггинс (Descaling of evaporator heating surfaces. Schmidt N. O., Wiggins L. E.), Internat. Sugar J., 1954, 56, № 669, 252—255 (англ.)

**73730.** Предотвращение накипеобразования и коррозии в котлах. Хеймер (The prevention of scale and corrosion in boilers. Hamer P.), J. Instn Heat. and Ventil. Engrs, 1956, 23, March, 476—485, discuss. 485—495 (англ.)

Приведен обзор проблемы водоподготовки и водн. режима отопительных паровых котлов и дана характеристика трех видов природных вод Великобритании (болотная, равнинная, артезианская). Рассмотрены основные положения накипеобразования, коррозии и щел. растрескивания котельной стали. Указаны известные способы предотвращения этих явлений. Перечислены методы предотвращения накипеобразования и коррозии металла для отопительных установок различных систем, а также способы консервации неработающих котлов. Рассмотрены известные методы борьбы с  $\text{CO}_2$ -коррозией конденсатопроводов. А. М.

**73731.** Выбор и защита от коррозии материалов для сетей холодного и горячего водоснабжения. Россем (Keuze, aantasting en bescherming van materialen voor koud- en warmwatervoorzieningen. Rossem A. van), Water, 1955, 39, № 19, 258—263 (голл.) См. также РЖХим, 1956, 18082.

**73732.** Коррозия ротационных диффузионных аппаратов. Бозин Н. А., Сахарная пром-сть, 1956, № 3, 36—39

Результаты обследования оборудования сахарных заводов показали, что при эксплуатации непрерывно действующих ротационных диффузионных аппаратов (РДА), изготовленных из малоуглеродистой стали, наблюдается их разрушение вследствие сочетания коррозии и эрозии. Коррозия металла вызывается агрессивным действием свежловяного сока, содержащего органич. к-ты, кислород и  $\text{CO}_2$ , образующийся при брожении. Установлено, что особенно сильное коррозионное разрушение наблюдается примерно в 20 средних секциях РДА: в радиальных решетках, витках архимедова винта, обечайках под решетками (со стороны фильтрации сока), а также неподвижных решеток головок аппаратов. Отмечена сильная коррозия на трубопроводе, соединяющем ошпариватель с головкой аппарата. На станин сокодобывания сильной коррозии подвержены трубки решетоферов сырого сока и турбинки циркуляционных насосов. Исследования, проведенные в промышленных условиях работы РДА, показали, что коррозионностойкими являются стали IX13 и IX18H9T. Указывается, что одним из способов борьбы с коррозией РДА может являться хим. обработка диффузионного сока формальдегидом. М. К.

**73733.** Пыльная и химически агрессивная атмосфера на подстанциях линии высокого напряжения. Хенкет (Stoffige en chemisch agressieve atmosfeer in stations voor hoge spanning. Henket N. H.), Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 8, E. 21—E. 31 (голл.; рез. англ.)

В Голландии были проведены 8-месячные испытания на коррозию оборудования подстанции (2 переключателя, трансформатор), расположенной на открытом воздухе. Параллельно испытывались различные типы изоляторов и защитные покрытия. Н. С.

**73734.** Коррозия латуни в хлорамине. Ларсон, Кинг, Хенли (Corrosion of brass by chloramine. Larson T. E., Henley L., King R. M.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, 48, № 1, 84—88 (англ.)

Эксплуатация латунных водопроводных кранов пока-

зала, что седла кранов подвергаются сильному коррозионному разрушению под действием струи воды. Приведены результаты испытаний продолжительностью до 330 дней указанных кранов с седлами из латуни, томпака, монельметалла и из латуни с электролитич. и хим. покрытиями серебром в хлорированной и нехлорированной водопроводной воде, содержащей различное кол-во кислорода. Результаты испытаний показали, что разрушение седел из латуни вызывается содержащимся в водопроводной воде хлораминном. Содержание в воде кислорода играет значительно меньшую роль. Томпак обладает более высокой, чем латунь, коррозионной стойкостью в воде, не содержащей хлорамина, и такой же в воде, содержащей хлорамин. Седла из монельметалла не подвергаются ударной коррозии и обладают более высокой хим. стойкостью против общей коррозии. Удовлетворительную коррозионную стойкость в водопроводной воде показали латунные седла, покрытые электролитич. Ag. Хим. Ag-покрытие показало недостаточную коррозионную стойкость в водопроводной воде. Рекомендуется применять для седел водопроводных кранов посеребренную латунь и монельметалл. М. К.

**73735.** Защита сталей от коррозии. (Conseils pratiques relatifs à la protection de l'acier contre la corrosion.—), Techn. et archit., 1955, № 1, 74—77 (франц.) См. РЖХим, 1956, 53253.

**73736.** Непрерывные линии для цинкования. Хорвик (Continuous galvanizing hits its stride. Horvick Ernest W.), Steel, 1956, 138, № 6, 122—123 (англ.)

Приведена характеристика Zn-покрытия, получаемого на непрерывно действующих линиях, преимущественно для ленты и листа из стали. Характерным является хорошая сцепляемость и вязкость покрытия, так что свойства при штамповке, изгибе и других деформациях определяются основным металлом. Такое качество покрытия определяется режимом сокращения толщины слоя из сплава Fe-Zn между основным металлом и покрытием. Этот сплав — хрупкое интерметаллич. соединение, более твердое, чем Zn и Fe, и подверженное разрушению в слоях значительной толщины. Я. Л.

**73737.** Алюминирование чугуна. Сага (高温浸漬法によるアルミニウム被覆鑄鉄. 嵯峨卓郎), 金属, Киндзюку. Metals, 1954, 24, № 7, 576—577 (япон.)

Рассматривается технология покрытия чугуна Al и стойкость покрытий при высоких т-рах в газах, содержащих серу, по сравнению со стойкостью нихрома, углеродистой стали и сталей, содержащими (в %): Cr 18, Ni 8; Cr 25, Ni 20; Cr 27; Cr 3, Si 2,5; Cr 6, Si 2,5; Cr 18, Si, 2,5. Е. З.

**73738.** Химическая обработка оловянных покрытий. Хеджес (Chemical protective treatment for tinplate. Hedges Ernest S.), Sheet Metal Inds, 1956, 33, № 347, 173—175, 178 (англ.)

С целью повышения коррозионной стойкости оловянных покрытий во влажном воздухе и в продуктах питания, содержащих соединения S, их обрабатывают р-ром состава (в г/л):  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ —3NaOH—10, и амилсульфат натрия — 2. Обработка производится в течение 3—5 сек. при т-ре 90 и 95°. Промывку рекомендуется производить в жесткой воде. Указывается, что обработку горячего и электролитич. покрытий можно производить как на листах, так и после изготовления консервных банок. Лучшие результаты получаются при обработке консервных банок. Предлагаемая обработка может быть эффективно применена при защите поверхности банок в тропиках и при необходимости сохранения чистой и блестящей внутренней поверхности банок. Оксидная пленка, получаемая при обработке, является хорошей основой для покрытий лаками и красками. М. К.

**73739.** Новое защитное средство от коррозии — покрытие «Ваналоом». Штеркер (Das Vanalverfahren — ein neuartiger Korrosionsschutz. Staerker A.),

Industriekurier Wochenausg. Techn. und Forsch., 1956, 9, № 40, 123 (нем.)

В связи с тем, что SiC, теплопроводность которого в 8—10 раз больше теплопроводности других огнеупорных материалов, обладает склонностью к окислению и разложению под воздействием горючих газов, особенно под действием кислорода воздуха, предложено защищать этот огнеупор материалом на основе шамота, наносимого в виде покрытия. При этом происходит медленный и естественный (только поверхностный) износ огнеупорного материала, в то время как материал под поверхностным слоем остается совершенно не поврежденным, даже при длительной эксплуатации в самых тяжелых условиях, при т-рах до 1300° и выше, в течение многих лет подряд. Такая защита может быть достигнута при толщине покрытия в десятые доли мм. П. Ф.

**73740. Жаростойкие керамические покрытия.**— (High-temperature ceramic coatings.—), Corros. Prevent. and Control, 1956, 3, № 3, 40—42 (англ.)

Жаростойкое керамич. покрытие, применяемое в США под маркой А-418 для защиты эксгаустеров в авиационных двигателях от действия высоких т-р, стойко к окислению, обладает коэфф. термич. расширения, близким к коэфф. линейного расширения нержавеющей стали. Часть из изготовленной серии эксгаустеров для самолетов «Хедеры» из различных металлов и сплавов (нержавеющей стали, инкочель, хастеллой С, армо 17—14, сплава Си-Мо и др.) была покрыта керамикой, остальная часть испытывалась без покрытий. Испытания в течение 800 час. в условиях эксплуатации показали, что многие детали, покрытые керамикой, способны работать > 3000 час. В настоящее время разрабатывается способ нанесения нового порошка «сермет» (керамика—металл) при помощи горячего распыления. Порошок приготовлен из сплавов Ni и MgO. Покрытие «сермет» способно выдержать в течение некоторого периода т-ру до 1900°. Применение этого способа исключает использование дорогостоящего оборудования (печи). Покрытие наносит при помощи распыляющей установки с применением сжатого азота. Кислород и ацетилен подводится к соплу, где они сгорают при т-ре ~ 3000°. Проходя через пламя, «сермет» плавится и распыляется на поверхность металла. Г. М.

**73741. Обработка поверхности бетона для предотвращения коррозии. III. Кислители (コンクリート表面の防蝕処理. III. その材料と工法. 岸谷孝一), 建築技術, Кэнтику гудзюку, Build. Engng, 1955, № 52, 63—72 (япон.; рез. англ.)**

Приведены данные о материалах, которыми обрабатывают бетонную поверхность для защиты ее от коррозии. Сообщения II см. РЖХим, 1956, 56854. П. З.

**73742. Оболочки для защиты электрических кабелей от коррозии.**— (Revêtements protecteurs des câbles électriques contre la corrosion.—), Rev. gén. électr., 1956, 65, № 2, 80—85 (франц.)

Описано применение защитных оболочек для кабелей из полиэтилена и полихлорвинила, из битуа и стеклянной ткани. Описание испытанной стойкости защитных оболочек при помощи наложенного тока напряжением 20 в при погружении образцов в 0,05 н. CH<sub>3</sub>COOH в течение 48 час. В. П.

**73743. Старение футеровки химической аппаратуры под воздействием агрессивных сред. Коновалов П. Г., Сб. статей Всес. заоч. политехн. ин-та, 1956, вып. 14, 80—89**

Наиболее важными свойствами футеровки, определяющими ее защитные качества, являются показатель ее диффузионной устойчивости (проницаемости) и адгезия ее к поверхности. Подвергнутые испытанию футеровочные материалы, на основе полимеров ацетилена, чистых и модифицированных, показали, что проницаемость для водяных паров наибольшая через пленку немодифици-

рованных полимеров, что связано с воздействием молекулярного кислорода воздуха на полимеры. С увеличением проницаемости связано также уменьшение эластичности пленки во времени и снижение ее адгезии при воздействии агрессивной среды. Поэтому оценка эксплуатационной устойчивости футеровки может быть дана главным образом по изменению ее диффузионной устойчивости, проверяемой искровым индуктором. Эксперим. проверка футеровки на основе полимеров ацетилена показала, что лучшие показатели по прочности, непроницаемости и адгезии имеет многослойная футеровка с порозаполнением и лакировкой, а также модифицированная добавками. Такая футеровка может обеспечить надежную защиту хим. аппаратуры, работающей в минер. агрессивных средах в течение 18—24 месяцев и в хлорорганич. средах, при т-ре 50—70° в течение 6—8 месяцев. Т. Ф.

**73744. Битумно-резиновая изоляция трубопроводов. Жуков В. И., Козловская А. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та по стр-ву, 1956, № 8, 18—33**

Для повышения качества битумной изоляции, улучшения механич. прочности и др. свойств рекомендуется введение в материал покрытия вулканизированной резины, дробленной до крупности частиц ≤ 1,0 мм. Исходным сырьем такого наполнителя являются старые автопокрышки и несортная резина при содержании в резиновой крошке текстиля ≤ 5%. Рекомендуемый состав материала битумно-резиновой изоляции включает, помимо битума, 5% порошка резины и 5—15% минер. наполнителя (по весу). Добавление резины увеличивает т-ру размягчения изоляционного покрытия, повышает вязкость материала покрытия в горячем состоянии, что позволяет получить защитный слой толщиной до 5 мм вместо 3 мм обычных; повышает механич. прочность, увеличивает морозостойкость и др. Предложен также рулонный изоляционный материал бризол (Б) изготовленный из нефтяного битума IV, V или рубрака, дробленной вулканизированной резины, отходов асбеста и пластификатора. Оценка Б производилась по физ.-мех. показателям согласно ГОСТ 270—41. Стойкость покрытия проверялась по спец. электрометрич. методу при периодич. измерении омич. сопротивления образца покрытия. Технология получения Б состоит в том, что сначала готовится смесь из исходных материалов при нагревании, затем материал прокатывается на каландрах в ленты, иногда на спец. тканевой подложке. Высказано мнение, что покрытие из битумно-резиновой мастики с наружной оберткой Б равноценно покрытию усиленного типа. Это покрытие может наноситься изоляционной машиной ИМЛ-1. Весьма усиленный тип изоляции получается двукратным последовательным нанесением описанной выше изоляции. Б имеет толщину 1,5—2,5 мм, ширину до 50 см, длину 50 м. Предел прочности изоляционного покрытия в продольном направлении без подложки в Б равен 10—15 кг/см<sup>2</sup>, на тканевой подложке 35—50 кг/см<sup>2</sup>. Т-ра размягчения Б 120—140°. Водонасыщаемость за 30 суток 2,7%. Имеется морозостойкий сорт Б для зимних условий. В 1955 г. начато промышленное изготовление Б на з-де Киевского комбината Стройиндустрии. По предварительному подсчету стоимость Б составляет примерно 2 р. 50 к. за 1 м<sup>2</sup>. Нормальный тип изоляции с резиновой крошкой и оберткой крафт-бумагой дает незначительное удорожание против стандартного типа покрытия. Изоляция усиленного типа по расчетам должна быть дешевле стандартной примерно на 8% вследствие механизации процесса нанесения. В. П.

**73745. Обработка поверхности и отделка легких металлов. Часть 9. Уэрник, Пиннер (Surface treatment and finishing of light metals. Part 9. Wernick S., Pinner R.), Sheet Metal Inds, 1954, 31, № 323, 223—226 (англ.)**



Рассматривается применение органич. покрытий на Al и его сплавах. Указано на ведущую роль этих покрытий в связи с защитой от коррозии и для декоративных целей. Обращается внимание на важное значение для специальности покрытий подготовки поверхности покрываемого металла. Авторы отмечают, что в настоящее время нет оснований приписывать лакокрасочному покрытию только механич. защиту от влаги атмосферы. Покрытия могут обеспечивать анодную пассивацию, катодную защиту и сопротивление коррозионным токам. Рассмотрены методы нанесения покрытий, которые не отличаются от методов, применяемых для всех металлов. Также обсуждаются принципы выбора системы лакокрасочной защиты. Часть 8 см. РЖХим, 1956, 31321.

**73746. Окрашивание стальных конструкций в промышленной атмосфере.** Толванен (Teollisuusiilmaston teräsrakentieden maalauksesta. Tolvanen Veikko), Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, 13, № 5, 139—140, 143—144, 147 (фин.; рез. англ.)

Рассматриваются методы защиты стальных сооружений и конструкций, работающих в промышленной атмосфере. Особое внимание уделено антикоррозионным краскам; приведена их классификация и обсуждена технология нанесения покрытий. Рассмотрен также вопрос выбора покрытия в зависимости от условий работы защищаемой конструкции.

**73747. Окись цинка, не содержащая свинца, в новейших защитных покрытиях.** Ранкин, Бихан (Lead free zinc oxide in modern protective coatings. Rankin J. J., Behan L. J.), Paint Ind. Mag., 1955, 70, № 11, 17—19 (англ.)

Описание получения ZnO двумя методами: американским и французским. Размер частиц ZnO может изменяться от 0,1 до 10 м. Поверхность, покрываемая 1 г ZnO при одних и тех же условиях может изменяться от 1 до 4 м<sup>2</sup>. Свойства и физич. константы ZnO: цвет белый до кремово-белого, т. пл. 1800°, уд. в. 5,65, мол. в. 81,38 кристаллич. система гексагональная, показатель преломления 2,03, твердость 4,0—4,5, растворимость в холодной воде 0,0042 вес. ч. при 18°, теплопроводность 0,00166 кал/см/сек°C.

**73748. Лакировка легких металлов.** Поллак (Die Lackierung von Leichtmetallen. Pollack A.), Metall, 1956, 10, № 11-12, 523—527 (нем.)

Обзор методов защитной лакировки Al, Mg и их сплавов. Библ. 31 назв.

**73749. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию методом горячего травления.** Мандель (Préparation des surfaces métalliques par décapage au chalueau avant peinture. Mendel L.), Chim. peintures, 1956, 19, № 5, 189—194 (франц.)

Рассматриваются различные способы очистки металлических поверхностей перед окраской.

**73750. Защита металлов от коррозии.** Фулон (Metalloberfläche und Rostschutz. Foulon A.), Metalloberfläche, 1956, 10, № 1, 26—27 (нем.)

Антикоррозионные и механич. свойства лакокрасочного покрытия существенным образом зависят от связующего, пигментов, наполнителей и сиккативов, входящих в состав краски, а также от свойств поверхности металла. Для пигментированных красок особенно важное значение имеет природа и кол-во пигментов. Основные пигменты, особенно широко употребляющиеся, обладают тормозящими коррозию свойствами, которые объясняются образованием пигментами и жирными к-тами связующего небольших кол-в солей в слое краски; избыток этих солей может быть вредным. Для пигмента ZnO рекомендуется брать связующее с pH 5—6. Содержание в Zn-красках PbSO<sub>4</sub> усиливает защитные свойства этих красок. Наносить Zn-краски рекомендуется на грунт из Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**73751. Защита стали при помощи замедлителей коррозии.**

Долезель (Snížení korose oceli inhibitory. Doležel B.), Chem. průmysl, 1955, 5, № 10, 436—437 (чеш.)

Указывается, что при неправильно установленной концентрации замедлителя коррозии (ЗК) (0,1% морфолина) наблюдалось наряду со снижением скорости коррозии (СК) местное разделение поверхности низкоуглеродистой стали. Влияние ЗК на СК низкоуглеродистой стали состава: (в %): C 0,11, Mn 0,42, Si 0,05, P 0,04, S 0,03 изучалось в дистилл. воде и водн. р-рах гликоля и глицерина при pH 8,5. Продолжительность испытания 30 дней, переменная т-ра (8 час. 100°, 16 час. 20°). СК в дистилл. воде составила 2,2 г/м<sup>2</sup> сутки; при добавке 1,5% бензоата натрия (натриевая соль бензойной к-ты) и 0,3% NaNO<sub>2</sub> СК снизилась до 0,04 г/м<sup>2</sup> сутки; при добавке 0,2 мл Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 36—40° Вё на 1 л дистилл. воды СК снизилась до 0,06 г/м<sup>2</sup> сутки. СК в 40%-ном р-ре этиленгликоля была 2,2 г/м<sup>2</sup> сутки; при добавке Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и смеси бензоата натрия и NaNO<sub>2</sub> СК также снизилась до вышеуказанной величины.

**73752. Временные защитные покрытия. I. Растворы металлонафенов.** Стронг (Temporary protective coatings. I.—Metallic naphthenate solutions. Strong E.), Prod. Finish., 1956, 9, № 2, 65—83 (англ.)

Для временной защиты поверхностей готовых деталей заготовок и т. п. при перевозке, складском хранении или при передаче из одного цеха в другой в Англии нашло распространение защитное покрытие, на основе металлонафенов: легко удаляется, инертно по отношению к основному материалу и быстро высыхает. Лабор. испытания показали хорошие качества р-ра нафтена Си в спирте и бензоле. Покрытие можно наносить разбрызгиванием или погружением. Толщина применяемых покрытий 0,025—0,05 мм. Покрытый листовый материал при складском хранении прокладывает бумагой или тканью во избежание слипания. Приведены характеристики сортов бумаги и тканей, а также ряд физ. характеристик возможных р-рителей для металлонафенов.

**73753. Временная защита от коррозии.** Буле (La protection temporaire contre la corrosion. Boulet M. C.), Usine nouvelle, 1953, 9, № 44, 49, 51 (франц.)

В качестве временных защитных покрытий предлагаются смазки марок P.1 до P.12 (состоят из жиров, воска, вазелина, масел, и т. п.), т-ра плавления некоторых из этих смазок 150—160°. После нанесения таких смазок рекомендуется заворачивание изделий в алюминиевую фольгу. Наиболее надежным способом нанесения смазки является метод погружения в нагретые смазки или в смазки, растворенные в летучих р-рителях. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 53266.

**73754. Основы катодной защиты.**—(Fundamentals of cathodic protection.—), Electr. J., 1956, 156, № 13, 1006—1007 (англ.)

**73755. Катодная защита предупреждает ремонты.** Прайм (Cathodic protection cuts repairs. Prime J. B., Jr), Electr. World, 1955, 144, № 24, 104—106 (англ.)

Описаны способы защиты оборудования генераторных установок от коррозии, вызываемой морской водой, применяемой для конденсации. Приемные конструкции и всасывающие насосы защищаются при помощи выжимателей и графитовых анодов. Во время ввода защиты в действие были отмечены непонятные изменения потенциала, причиной которых была признана работа сварочных генераторов. Это влияние было устранено переносом сварочных генераторов к месту работы и замещением их на свариваемые конструкции. После шести лет работы защищенных трубопроводов состояние их было хорошее. Из приемных конструкций защищались грязевые затворы, фильтры и циркуляционные водяные насосы, причем необходимый для защиты потенциал

изменялся от  $-0,85$  в до  $-1,17$  в по медносульфатному электроду. Попытки применения для защиты этих устройств Zn- и Mg-анодов не дали хороших результатов. Поэтому в качестве источника тока был применен выпрямитель, дававший 50 а тока. Графитовые аноды укладывались в лотки из половинок асбоцементных труб, которые поддерживались на каркасе из оцинкованных труб. Для защиты рабочего колеса было применено неопределенное покрытие толщиной 0,5 мм. Для защиты водяных рубашек и труб конденсаторов применялись Mg-аноды. Отмечалось, что с образованием корки графитизации на незащищенных конденсаторах направление течения тока коррозионных элементов менялось на обратное. Для защиты главных водяных резервуаров применялся принудительный дренаж. Аноды в резервуарах применялись из Al для защиты сферич. крыш и отдельно для защиты стенок.

В. П.

**73756. Экспериментальные работы по катодной защите военного флота.** Д жессоу (Navy experimental work with cathodic protection. Gessow Irving D.), Corrosion, 1956, 12, № 3, 18—23 (англ.)

Описан опыт применения катодной защиты в военном флоте США. Обычным интервалом между докованиями для возобновления окраски является 2 года для действующего флота и 5 лет для резервного. Сроки же докования судна, имеющего катодную защиту, могут быть значительно увеличены. В настоящее время катодная защита установлена примерно на 125 различных судах резервного флота, а работы по установке проводятся еще на 430 судах. Для судов резервного флота была принята система катодной защиты с наложенным током в графитовыми анодами. Результаты действия электрохим. защиты позволили сделать следующие выводы: в воде низкого сопротивления (до 100 ом см) фактически может быть достигнута полная защита при защитном потенциале  $-0,80$  —  $-0,85$  в по медносульфатному электроду. В зависимости от состояния окраски D будет изменяться и достигать 107,5  $\text{ма/м}^2$  для голы поверхности металла; в воде с сопротивлением больше 100 ом см достаточная защита осуществляется при потенциалах  $-0,85$  —  $-0,95$  в. При сильном загрязнении воды сточными водами или при ненормально высоком содержании кислорода эффективность катодной защиты снижается. Отмечается, что катодная защита не влияет на обрастание. На судах действующего флота катодную защиту Mg-анодами получили истребители и подводные лодки, как имеющие наименьшую толщину корпуса. Защитная D окрашенной поверхности при движении была принята, равной 32,3  $\text{ма/м}^2$ . При стоянке защитная D была равна примерно половине этой величины. После года работы суда с защитой Mg-протекторами не подверглись коррозии или имели только незначительную поверхностную ржавчину; расход Mg-анодов был значительно больше в движущейся воде. Наиболее рационально устанавливать аноды в передней части судна на боковом киле, а 50—60% анодов в задней трети судна, непосредственно впереди винтов. Один истребитель и одна подводная лодка имели систему катодной защиты с наложенным током и с Pt-анодами. Анод изготавливается из Ag-сплава, покрытого слоем Pt, толщиной 0,127 мм. 1-ый осмотр этой системы дал хорошие результаты. Испытывались также Al- и Zn-аноды, которые показали хорошие предварительные результаты. В результате проведенных испытаний автор приходит к заключению, что Mg-аноды имеют некоторое преимущество перед другими.

В. П.

**73757. Исследования метода катодной защиты для предупреждения коррозии стальных шпунтовых стенок в портах Гданьска и Гдыни.** Минц (Badania nad możliwością ochrony katodowej stalowych ścianek szczelnych przed korozją w basenach portowych Gdan-

ska i Gdyni. Mine Stefan), Prace morsk. Inst. techn., 1953, № 2, 3—30 (полск.; рез. рус., англ.)

Исследования катодной защиты наложенным током с целью применения ее для предупреждения коррозии шпунтовых рядов, находящихся в морской воде, проводились сначала в лабор., а затем и в натурных условиях. Исследования с применением кривых поляризации были проведены на образцах, вырезанных из стальных шпунтин, используемых в портовом строительстве. Дополнительно было исследовано влияние диффузии сквозь сталь водорода, выделяющегося в процессе катодной защиты, на механич. свойства металла. Исследовалась степень агрессивности воды в портах Гданьска и Гдыни и коррозия стальной шпунтины длиной 1 м. Опыты выявили эффективность катодной защиты, а также возможность временного выключения исследуемого элемента из электрич. цепи без значительного разрушения защитного известкового слоя. Проведенные работы показали, что предлагаемый метод защиты от коррозии дает хорошие результаты и может быть применен для предохранения от коррозии стальных шпунтовых стенок, работающих в портовых условиях.

В. П.

**73758. Опыт применения электрозащиты магистральных трубопроводов от подземной коррозии.** Глазков В. И., Котик В. Г., Дорошенко П. В., Тр. Всес. н.-и. ин-та по стр-ву, 1956, № 8, 97—123

Описаны методика, установки и приборы, применяемые при спец. изысканиях, необходимых для составления проекта электрозащиты от коррозии магистральных трубопроводов (Т). Коррозионная активность почв определяется по их уд. сопротивлению, причем в полученные значения необходимо вносить поправку на время измерения. Приводятся значения таких поправок для отдельных зон СССР по отдельным месяцам. Интервалы точек измерения сопротивления должны быть в среднем равны 100 м: до 50 м в зонах частого чередования грунтов и до 300 м при однородных почвах. При расчете заземлений также необходимо вводить поправочный коэфф. в значение сопротивления почвы, учитывающий время произ-ва измерений. При помощи временных установок катодной защиты можно определить состояние покрытия Т по измерениям потенциалов труба — почва. Блуждающие токи на действующих Т определяются путем измерений потенциала труба — почва и силы тока, протекающего по Т. Кроме того, на источниках блуждающего тока производит измерение потенциала рельс — почва. Для выполнения электр. коррозионных измерений лаборатория электроисследований ВНИИСтройнефти разработала универсальный измерительный прибор УКИП-55, при помощи которого можно измерять величину градиента потенциала, уд. сопротивление грунта, разность потенциалов металл — почва, силу тока методом компенсации и методом падения напряжения и сопротивление Т. Для питания установок катодной защиты (УКЗ) наибольшее распространение получили селеновые выпрямители ВСА-3м, ВСА-111, ВСА-6м. Более совершенными являются выпрямители, разработанные ВНИИСтройнефтью. В районах, где отсутствуют электролинии, применяются ветродвигатели типа ВДУ-3,5, ВЭС-1000-Д5-САГИ и ВЭ-2. Для применения этих выпрямителей в УКЗ они должны быть снабжены дополнительными устройствами. Для устройства заземлений более удобны графит и уголь. Для катодной защиты могут применяться и протекторы, напр. из Mg-сплавов МЛ-4 и МЛ-5. Установка Mg-протекторов производится в спец. засыпке из  $\text{MgSO}_4$  (25%),  $\text{CaSO}_4$  (25%) и глины (50%), добавляемых в воду до тестообразного состояния смеси. Для защиты трубопроводов от действия блуждающих токов применяются электр. дренажи, автоматич. катодные станции, изолирующие фланцы. Помимо существующих систем дренажей приводится схема разработанной ВНИИСтрой-

нефтью поляризованной дренажной установки ПДУ-54, рассчитанной на максим. величину тока в 200 а, а также принципиальная схема автоматич. УКЗ.

**73759.** Влияние наложенного постоянного тока на битумные покрытия стальных трубопроводов. **Андреева Е. А., Жуков В. И., Пауков А. Д., Валульская Д. П.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по стр-ву, 1956, № 8, 52—80

При катодной защите для миним. защитного потенциала можно принимать величину, равную или близкую к  $-0,85$  в по медносульфатному электроду, для максим. защитного потенциала различные исследователи принимают величину в пределах от  $-1,2$  до  $-2,0$  в. Старение битумного покрытия в течение 5 месяцев изучалось под действием наложенного тока от 0,1 до 5 в. Испытания в р-ре NaCl и в песке с добавкой 0,3% NaCl и 0,15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показали, что наиболее стабильным является орский битум, при котором потенциалы металла при наложенном токе до 2,0 в не изменились за все время испытания. Примерно такие же результаты показал дрогобычский битум. Во всех случаях рН электролита у катода растет со временем. Осмотр образцов после испытания показал, что изоляция из сернистых битумов отслаивалась от металла, причем обычно тем скорей, чем больше было напряжение наложенного тока. При изоляции орским битумом потеря адгезии с металлом наблюдалась только после 5 месяцев для образцов, находившихся под напряжением 4 в и выше. Действие наложенного постоянного тока испытывалось также на образцах, имевших битумное покрытие с наполнителями — каолином, известняком и измельченной резиной. При добавке известняка и резины сила тока уменьшалась, а при добавке каолина — увеличивалась. Битумные покрытия с известняком и резиной имеют более низкие значения рН, чем с каолином и без наполнителя. Омиш. сопротивление у битума с наполнителями было значительно ниже, чем у чистого битума. Подвергнутые испытаниям также битумные покрытия из сернистого битума с добавкой 5% нафтената Си дали положительные результаты. Однако визуальное обследование образцов показало, что образцы под напряжением в 0,1—0,2 в не потеряли сцепления с металлом. Добавка нафтената Си также резко повышает хрупкость покрытия. Испытания образцов покрытий с искусств. повреждением показали, что наличие повреждения изоляции приводит к ускорению потери сцепления покрытия с металлом. Изучение смачиваемости битумных покрытий показало, что защитная стойкость покрытия должна быть наибольшей в кислой среде и наименьшей в щел. Выделение водорода на катоде способствует отделению покрытия от металла. При испытаниях покрытий из дрогобычского битума в засоленном песке установлено, что ухудшение адгезии покрытия с металлом при наличии только ионов Си происходит при напряжениях 1,5 в и выше. В присутствии также и ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  битумное покрытие теряет сцепление с металлом уже при напряжениях от 0,5 в. На основании проведенной работы авторы считают, что наиболее стойкими и долговечными в условиях катодной защиты будут покрытия из высокопластичных битумов с наполнителями — молотым известняком или измельченной резиной. При осуществлении катодной защиты максимально допустимый потенциал для стойкого к старению покрытия можно повысить до  $-1,5$  в. Для покрытий малостойких в коррозионных грунтах отрицательный потенциал в точке дренажа следует поддерживать не выше  $-1,0$  в.

**В. П. 73760.** Защита магистральных трубопроводов от коррозии, вызываемой токами линий электропередач постоянного тока. **Глазков В. И., Котик В. Г.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по стр-ву, 1956, № 8, 124—139

Исследовано коррозионное влияние линий электропередач (ЛЭ) постоянного тока на магистральные трубо-

проводы (Т) и разработаны мероприятия по защите их от этого явления. Оценка этого влияния ЛЭ в данном случае производилась по величине разности потенциалов труба — почва и по величине силы тока в Т. Приводятся видоизмененные ф-лы Зунде для определения потенциала Т, созданного токами ЛЭ. Приведены кривые, рассчитанные по ф-ле для определения переходного сопротивления Т в этих условиях, а также кривые зависимости постоянной распространения постоянного тока вдоль Т от переходного сопротивления Т, при различном уд. сопротивлении грунта. Произведены теоретич. расчеты величин разности потенциалов труба — почва и силы тока в Т применительно к опытному участку газопровода Саратов — Москва. Приведен график зависимости разности потенциалов труба — почва от расстояния между Т и заземлением, график зависимости тока в Т от того же расстояния и график зависимости разности потенциалов труба — почва и силы тока в Т от величины уд. сопротивления грунта. На опытном участке проводилось исследование разности потенциалов и силы тока при напряжении ЛЭ до 1000 в и силе тока в 20 а. Установлено, что максим. разность потенциалов труба — почва, вызванная током ЛЭ, имеет место на Т непосредственно против мест заземлений. При сравнении эксперим. и расчетных кривых установлено, что расчетные значения разности потенциалов труба — почва и токов в Т в 1,5—2 раз выше эксперим. значений. Из результатов исследования следует, что влияние ЛЭ системы провод — земля на Т зависит главным образом от тока нагрузки заземлителей, параметров Т, уд. сопротивления грунта и расстояния между заземлителями и Т. Мерами защиты от влияния ЛЭ служит удаление Т от заземлителей ЛЭ или удаление заземлителей ЛЭ от Т с последующей защитой. Защищать участок Т, лежащий против заземлителя, в который ток ЛЭ поступает из земли, можно при помощи дренажей, установок катодной защиты и изолирующих фланцев. Остальную часть Т нужно предохранить от почвенной коррозии при помощи катодной защиты. **В. П. 73761.** Работа стальных анодов в коксовой засыпке при катодной защите. **Клас, Хейм** (Verhalten von Eisenanoden in Kokseinsbettung beim kathodischen Schutzverfahren. **Klas Heinrich, Heim Gerhard**), Elektrotechn. Z., 1956, A77, № 5, 150—153 (нем.)

Изучены условия работы стальных анодов при наложенном токе с применением коксовой засыпки. Увеличение поверхности соприкосновения анода с электролитом почвы позволяет применять нагрузку током в  $10 \text{ а/м}^2$  вместо  $2,5 \text{ а/м}^2$ , допускаемых для стальных анодов без засыпки. Засыпка коксовой мелочью облегчает также удаления выделяющегося газа с поверхности анода. При окислении углерода в  $\text{CO}_2$  теряется 0,11 г углерода на каждый а-ч. Были проведены спец. исследования разрушения стального анода и коксовой засыпки при работе их в 0,1 н. NaCl и при наложенном токе  $1\frac{1}{2}$ —2 в. Было найдено, что удлинение срока службы анода достигало 20-кратной величины. Те же испытания были проведены для стальных анодов в коксовой засыпке, помещенных в суглинистую почву с сопротивлением 9500 омсм и влажностью 11,3%. Для засыпки применялась коксовая мелочь различной величины 2—15 мм и коксовая пыль. Было установлено, что размер частиц коксовой мелочи не влиял на скорость разрушения анода и самой засыпки, в то время как применение коксовой пыли резко увеличивало это разрушение. Было исследовано также содержание в выделяющемся газе  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и СО. Помимо водорода, образующегося на катоде, основной составляющей выделяющегося газа является  $\text{CO}_2$  — главный продукт разрушения кокса. **В. П.**

**73762.** Применение грунтов, обработанных черными вяжущими веществами, для защиты днщ резервуа-



ров от грунтовой коррозии. Куприянов К. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та по стр-ву, 1956, № 8, 81—96

Доказана возможность практич. применения черных грунтов для борьбы с коррозией днш металл. резервуаров. Обработка грунта для предупреждения коррозии проводилась с газогенераторным торфяным дегтем. Деготь в кол-ве 10 вес. % при 50—75° смешивался с пылевато-песчаным грунтом. Такой смесью окружалась помещенная в землю труба, что предупреждало коррозию при испытаниях в продолжение года. Аналогичные испытания стальных пластинок в лабор. условиях в течение полугода подтвердили эти результаты, при этом несмотря на контакт с соевым р-ром обработанный грунт не был увлажнен. Таким образом, черный грунт не пропускает воду при определенных условиях, на основании чего для предупреждения коррозии резервуаров рекомендуется устраивать под ними специально изолирующий слой из такого грунта. При проектировании изолирующих слоев под нефтяные резервуары необходимо учитывать местные природные условия. В частности, необходимо устройство таких оснований, которые предупредят затопление их паводковыми водами, а самый изолирующий слой должен быть спроектирован так, чтобы он не подвергался гидростатич. давлению. Основу изолирующего слоя должна составлять минер. смесь из песка крупностью 0,074—2 мм в кол-ве 60—85% и песчаных, пылеватых и глинистых частиц крупностью < 0,74 мм в кол-ве 40—15%. В качестве связующего применяются мазут, нефть, нефтяные жидкие битумы, нефтяные битумы марок I и II, дегти каменноугольные и торфяные. Могут применяться также битумные и асфальтовые горные породы. Исследования показали, что наиболее целесообразное содержание мазута или жидкого битума в обработанном грунте составляет 8—10 об.%. При составлении смеси минер. материал и вяжущий материал не должны содержать воды. В. П.

73763. Измерение силы тока в трубопроводе методом компенсации. Глазков В. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та по стр-ву, 1956, № 8, 140—147

Рассмотрен компенсационный метод измерения силы тока в трубопроводе. Предлагается аналитич. расчет распределения тока по поверхности трубопровода. Нахождение плотностей тока и напряженности электрич. поля производится по методу электрич. отображений. Приводится график распределения плотности тока между электродами. Из выведенной ф-лы следует, что для получения точных результатов при измерении силы тока компенсационным методом необходимо, чтобы расстоянием между каждым питающим контактом и ближайшим контактом измерительного прибора было равно трем диаметрам трубопровода. Сделанные выводы подтверждаются практич. измерениями. В. П.

73764. Аномальный случай оценки коррозии трубопроводов. Судрабин (An anomaly in pipe line corrosion diagnosis. Sudrablin L. P.), Corrosion, 1956, 12, № 3, 17 (англ.)

На одном нефтеперерабатывающем з-де на участках, имеющих песчаную засыпку, с уд. сопротивлением 3000—10 000 ом см, наблюдались сквозные прорывания трубопровода длиной 120 м, диам. 100 мм, транспортирующей горячую воду (76,6°). В то же время на участках с засыпкой глиной и золой, имевших уд. сопротивление 2300—10 000 ом см, разрушения были заметно меньше. Вскрытие и обследование трубопровода показали отсутствие блуждающих токов, на участках прорываний было обнаружено покрытие красного цвета толщиной 9,5 мм, pH водн. вытяжки было 8,2, поверхность показала высокую магнитность, а при р-ции с разб. HCl (к-та) имело место выделение CO<sub>2</sub>. На участках, не имевших прорываний в корке глины и золы, был обнаружен нерастворимый белый порошок толщиной 12,7 мм, pH водн. вытяжки равнялась 5,15, магнитность

поверхности была слабой, а выделения газа при воздействии разб. HCl (к-та) не было. Автор считает, что причиной наблюдавшихся явлений было создание на поверхности трубы корки ржавчины из магнитной окиси Fe, являющейся сильным катодом. Возникновение такой корки было обусловлено высокой пористостью песка, при которой происходило попеременное увлажнение и высыхание поверхности металла. В то же время засыпка глиной и золой, являясь менее пористой, замедляла образование магнитной окиси Fe. В. П.

73765. Электрометрический метод определения защитной способности битумных изоляционных покрытий. Жуков В. И., Козловская А. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та по стр-ву, 1956, № 8, 34—51

Описаны прибор (П) и метод определения защитных свойств битумных изоляционных покрытий по их объемному уд. сопротивлению. П работает по принципу мокрого контакта при помещении изолирующего слоя между двумя электродами. Омич. сопротивление осуществляется на П МОМ-1 с пределом измерения 10 000 Мом. На указанном П изучалось старение битумного покрытия в течение 100 дней в трех жидких средах: 5%-ном р-ре NaCl, 0,1%-ном р-ре H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и дистил. воде. Проведенные испытания показали, что битумные покрытия теряют свои диэлектрич. свойства более активно от окислительной среды, чем от солевой р-ра. Битум с 20% вулканизированной резины после 90 суток испытания дал наибольшие значения объемного омич. сопротивления по сравнению с другими составами. В процессе испытания грунтовой состав битума почти не менялся. Было испытано также влияние механич. воздействия на старение битумных покрытий при давлении грунта 0,2 кг/см<sup>2</sup>. В качестве агрессивной среды применялся 5%-ный р-р NaCl. Во всех случаях испытания объемное уд. сопротивление изоляционного покрытия резко падает вследствие механич. разрушения пленки. Испытания различных битумных покрытий по их водонасыщаемости за известный период (270 дней) показали, что наименьшую водонасыщаемость имел битум IV с добавками 20% известняка и 5% нафтената Си. Для улучшения свойств грунтовок в отношении прилипания рекомендуется добавка поверхностноактивного в-ва, напр. нафтената Си, в кол-ве ≤ 1%. По данным автора, лучшую прилипаемость показало покрытие с мелкоразмолотым сызранским асфальтовым камнем. В. П.

73766. Исследование механизма действия антикоррозионных присадок к маслам методом меченых атомов. Заславский Ю. С., Крейн С. Э., Шнейрова Р. Н., Шор Г. И., Химия и технология топлива, 1956, № 4, 37—49

Исследование проводилось на аппарате Пинкевича на образцах из свинца, свинцовой бронзы, стали 3 и чугуна в маслах МК 22, МТ 16, МТ 16 п и орском дизельном масле без присадок и с присадками «осерненное масло», трифенилфосфит и различными алкилфенольными присадками. В присадки вводились радиоактивные изотопы S<sup>35</sup> и P<sup>32</sup>. Изучение коррозии металлов проводилось на образцах, активированных либо нейтронами с получением радиоактивных изотопов, обладающих γ-излучением, либо введением γ-активного радиоизотопа в расплавленный металл. Авторами изучались кинетика образования пленки, наличие проникновения присадок в глубь металлов, эффективность защитного действия пленок. В результате проведенных исследований установлена взаимная связь кинетики коррозии металлов под воздействием смазочного масла с кинетикой образования защитных пленок на поверхности металла. Установлено, что при взаимодействии поверхности металла с маслом, содержащим антикоррозионную присадку, одновременно происходит два процесса: образование защитной пленки на поверхности металла и раз-

рушение и смывание этой пленки накапливающимися в масле продуктами его окисления. Показано, что коррозия металла наиболее эффективно тормозится в 1-й период, когда преобладает процесс образования защитной пленки, и резко увеличивается во 2-й. М. К.

**73767 К.** Фаолит и его применение в химической промышленности. Егоров И. А. М., Госхимиздат, 1956, 76 стр., 2 р. 30 к.

**73768 Д.** К вопросу о коррозии железа в водных растворах и влиянии на нее величины концентрации водородных ионов. Лаптева О. Н. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. гос. пед. ин-т, Л., 1956

**73769 П.** Усовершенствование коррозионностойких специальных сталей. Ботем, Ланкастер, Уитфилд, Досон (Perfectionnements aux aciers spéciaux résistants à la corrosion. Botham George H., Lancaster John F., Whitfield David, Dawson O.), [The A. P. V. Sny Ltd]. Франц. пат. 1065342, 24.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7075 (нем.)]

Патентуется состав коррозионностойкой аустенитной стали, содержащей Cr, Ni, Mo или V или большую часть из указанных элементов. Сталь содержит также элемент, облегчающий ее обработку на станке, напр. S. Этот элемент образует с остальными легирующими элементами стали стойкие к к-там соединения. Рекомендуется сталь состава (в %): Cr 18, Ni 8, Mo 0,4, S 0—1—0,75, предпочтительно < 0,2% S, остальное Fe. Сталь может также содержать Cu, причем соотношение содержания Cu и S должно быть  $\geq 5:1$ . М. К.

**73770 П.** Обработка поверхности металлов. Гибсон (Surface treatment of metals. Gibson Thomas) [Metal Gas Co. Ltd]. Канад. пат. 511852, 12.04.55

С целью повышения стойкости против окисления и коррозии при высоких т-рах предлагается производить спец. обработку металлов, состоящую в следующем: поверхность металла сначала хромируется для образования на ней слоя, обогащенного Cr (но не состоящего из одного Cr), затем покрывается Al и подвергается термич. обработке в атмосфере, содержащей кислород, при 800° в течение 30 мин. для окисления Al-покрытия и легирования его хромом. Такой обработке могут подвергаться сплавы, состоящие из двух или нескольких элементов: Al, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Nb, Si, Ti, Sn, Ta, Zr и В. Обработке может подвергаться, напр., Cr-Ni-сплав, содержащий ~20% Cr и 80% Ni. М. К.

**73771 П.** Применение специальной стали для диффузионного хромирования. Беккер, Штейнберг (Utilisation d'un acier spécial pour le chromage par diffusion. Becker Gottfried, Steinberg Fritz) [Deutsche Edelstahlwerke A.-G.]. Франц. пат. 1071340, 30.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7075, (нем.)]

Сталь, содержащая C в стабильной форме, связанным с элементами Ti, Ta, Nb в отдельности или совместно, используется в качестве материала для изготовления деталей, которые подвергаются поверхностному обогащению Cr путем диффузионного хромирования, при этом одновременно поверхность становится устойчивой против межкристаллитной коррозии. Я. М.

**73772 П.** Получение коррозионностойких покрытий на пористых изделиях черного металла с порами, заполненными медью. Сканлан (Production of corrosion-resistant coatings on copper infiltrated ferrous skeleton bodies. Scanlan Joseph P.) [American Electro Metal Corp.]. Пат. США 2719095, 27.09.55

Патентуется метод получения коррозионностойких поверхностей на металл. изделиях сложной конфигурации, изготовленных из пористой основы черного металла и меди, состоящий в заполнении этих пор и горячей обработки, путем удаления поверхностного слоя металла

толщиной 0,13—0,25 м и последующего нанесения на поверхность черного металла соединений хрома, отлагающих хром, который образует плотно прилегающий кислотостойкий и коррозионностойкий слой. В. Л.

**73773 П.** Способ получения неметаллических покрытий на металлах. Роземан, Аккерман, Аккерман (Verfahren zum Herstellen von nichtmetallischen Überzügen auf Metallen. Rosemann Hermann, Ackermann Arno, Ackermann Gerhard), Пат. ГДР 10861, 3.12.55

Способ защиты от коррозии металл. деталей путем нанесения на их поверхность неметаллич. покрытий отличается тем, что покрываемая масса, состоящая из смеси эбонита и перлона в соотношении 3:1—6:1, предпочтительно 4:1, после нанесения высушивается на воздухе и затем вулканизируется при 140—350°, предпочтительно 180°, в течение 40—90 мин. Хорошие результаты получены при нанесении покрытий, состоящих (в вес. ч.) из: перлоновой пыли, 7, фенола 4, эбонитовой пыли 29, полиэтилена 7, антраценового масла 4, ксилола 7, калоина 9, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 29, S 27, тетраметилтиурамдисульфида 7, Zn-соли фенилэтилдидтиокарбамина к-ты 2, дифенилгуанидина 1,2; PbO 4. Я. М.

**73774 П.** Способ изготовления прочных антикоррозионных покрытий. Кирш (Verfahren zur Herstellung dauernd plastisch bleibender Korrosionsschutzbinden. Kirsch Werner) [Chemieprodukte G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 939025, 16.02.56

Во избежание разрушения антикоррозионных покрытий трубопроводов, кабелей и др. предметов, находящихся в земле, рекомендуется органич. подложку перед нанесением защитного слоя полностью обезвоживать (в вакууме при высокой т-ре), пропитывать расплавленным мягким парафином, содержащим 0,5—1,5% бактерицидных в-в (напр., C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NOH), и после охлаждения наносить защитные покрытия, содержащие наряду с бактерицидными в-вами также органич. или неорганич. замедлители (напр., ZnCrO<sub>4</sub>). Нанесение защитных покрытий можно производить под давлением или в вакууме. Полученные покрытия отличаются значительной стойкостью в земле. В. Л.

**73775 П.** Методы получения материалов для защиты от коррозии (Verfahren zur Gewinnung von Korrosionsschutzmitteln. [Arobiga A.-G.]. Швейц. пат. 300598, 16.10.15 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5146 (нем.)])

Для получения материала, которым можно защищать от коррозии, органич. основу (бумага, войлочный картон, джут, целлюлоза) сначала полностью обезвоживают путем обработки под вакуумом при повышенной т-ре. После этого основа пропитывается гидрофобными материалами (мягкий парафин), что производится под давлением и при повышенной т-ре. После этого основа покрывается изолирующими материалами — природной или искусств. смолой, каменноугольным леком, битумом, сырым или обработанным парафином, вазелином. К пропиточному и изолирующему материалу могут быть добавлены бактерицидные, фунгицидные и инсектицидные материалы — хлорнафталин, бензолгексахлорид, пентахлорфенол. В. П.

**73776 П.** Состав коррозионностойких морщинистых, покрытий, содержащих тонкоизмельченный титан или сплав. Драммонд (Corrosion resistant wrinkle coating compositions containing finely divided titanium metal or alloy. Drummond Folsom E.), [New Wrinkle, Inc.]. Пат. США 2725363, 29.11.55

Патентуется состав прочного коррозионностойкого покрытия, дающего при высушивании морщинистую пленку и состоящего из носителя, включающего в состав 45,4 кг модифицированной фенолформальдегидной смолы, 3,2 кг Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0,23 кг линолеата кобальта, 68 л сырого тунгового масла, 7,6 л льняного масла горячей

полимеризации, 38 л ксилола, 91 л толуола и наполнителя (0,11—0,6 кг порошка Ti в 1 л носителя). В. Л. 73777 П. Борьба с коррозией при каталитических превращениях. Уокер, Треседер (Prevention of corrosion in catalytic conversions. - Wachter Aaron, Treseder Richard S.). [Shell Development Co.] Канад. пат. 510547, 1.03.55

Для борьбы с коррозией аппаратов, в которых осуществляется каталитич. процессы при участии брикетированных катализаторов, состоящих из металлорганических галогенных комплексов и находящихся в соприкосновении с аппаратурой, предлагается добавка к катализатору, в качестве замедлителя коррозии металл. сурьмы или галогенного соединения сурьмы. И. Л.

73778 П. Метод уменьшения коррозии стали в щелочных растворах путем их обработки замедлителями коррозии. Эрс, Мазурк, Хартон (Method of inhibiting corrosion of steel by alkali solutions. Ayers George W., Mazurk Louis R., Harton Erskine E.) [The Pure Oil Co.]. Канад. пат. 511867, 12.04.55  
Для борьбы с коррозией стальной аппаратуры, применяющейся в процессе регенерирования при высоких

температурах р-ров, содержащих 5—50 вес. % NaOH (или KOH) после их использования для очистки углеводородов от слабых окислительных соединений, рекомендуется при- садка к р-рам 0,001—5 вес. % тиосульфата одного из щел. металлов: Na, K или Li. И. Л.

73779 П. Средство для защиты от коррозии. Фукс (Rostschutzmittel. Fuchs George Hugo, von). Пат. ФРГ 923153, 3.02.55

Патентуется средство для защиты от коррозии мас- лами, напр. минер. и другими жидкостями, соприкасаю- щимися с металлом, содержащие небольшое кол-во ал- килированных эфирных к-т с общей ф-лой.  $\text{COOYCHXCH}_2\text{COOY}$ , в которой X обозначает алкильный линейный остаток, содержащий по крайней мере 12 ато- мов С, оди- Y-алкильный остаток с  $\leq 3$  атомами С пря- мой цепи, и второй Y—H; в данном случае средство содержит небольшую добавку антиокислителя для при- меняемого масла. Я. М.

См. также: Теоретич. вопр. 71286, 71291, 71292, 71298, 71306, 71307. Защита от коррозии 73080, 73110, 73123, 73183, 73205

## ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

### ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

73780. Течение газа сквозь небольшие отверстия. Ос- берн, Каммермейер (Gas flow through small orifices. Osburn J. O., Kammermeyer Karl). Chem. Engng Progr., 1954, 50, № 4, 193—199 (англ.)  
Проведены измерения скорости протекания воздуха и гелия сквозь круглые отверстия в тонких пластмассо- вых пленках. Полученные результаты представлены в виде зависимости коэфф. сопротивления от Re. С. К.

73781. Влияние сил Магнуса на выделение твердых частиц из потоков и на ламинарное течение жидких и газовых смесей. Толлерт (Die Wirkung der Mag- nus-Kraft auf sedimentierende Teilchenschüttungen sowie auf laminar strömende Lösungen und Gasgemis- che. Tollert Hans), Naturwissenschaften, 1954, 41, № 12, 277—278 (нем.)

На ряде материалов (стекло, кварц, сталь) в верти- кальной стеклянной трубе длиной 15 м и сечением  $10,9 \text{ см}^2$ , через которую пропускали воду, глицерин или воздух, исследовано влияние сил Магнуса на поведение твердых частиц в движущейся среде и на ламинарное течение жидких и газовых смесей. С. К.

73782. Разделение тумана. Кемпбелл (Mist extrac- tion — an art, or a science? Campbell John M.). Oil and Gas J., 1956, 54, № 40, 93—94 (англ.)

Рассматриваются теоретич. основы расчета аппара- тур для разделения туманов на очищенный газ и твер- дые и жидкие частицы. Приводятся ф-лы для расчета конечной скорости и размеров частиц, осаждаемых за счет силы тяжести, центробежной силы, удара о филь- трующую перегородку. К. С.

73783. Аппараты для центробежного разделения тумана. Кемпбелл (Centrifugal mist extractors., Prin- ciples and operation, Campbell John M.). Oil and Gas J., 1956, 54, № 47, 101—102 (англ.)

Для расчета циклонов, предназначенных для выделения из тумана жидких и твердых частиц, предлагается поль- зоваться ур-нием:  $D_p = (9\mu S / \pi V_0 N (\rho_L - \rho_G))^{0,5}$ , где  $D_p$  — диаметр собираемых частиц (см),  $S$  — радиальный путь частиц (см),  $\mu$  — вязкость газа (спуаз),  $V_0$  — сред- няя скорость газа (см/сек),  $N$  — действительное число

оборотов потока газа в циклоне,  $\rho_L$  — плотность частиц (г/см<sup>3</sup>),  $\rho_G$  — плотность газа (г/см<sup>3</sup>). Отмечается, что главным недостатком циклонов является резкое уменьше- ние эффективности при скорости газа ниже определенной величины. К. С.

73784. Электроочистка газов и теория ионизации. Арреги-Эчеверрия (La depuración eléctrica de gases y la teoría de la ionización. Arregui Eche- verria Gabriel), Metalurgia y electr., 1956, 20, № 224, 84—86, 88—89 (исп.)

73785. Установки для очистки воздуха в гальваниче- ских и травильных производствах и очистка кислых и нитрозных отходящих газов при помощи абсорб- ционных установок. Креглевский (Lufttechnische Anlagen in Galvanik- und Beizerel- Betrieben und die Vernichtung von saure- und nitroshaltigen Abgasen durch Absorptionsanlagen. Kreglewski B.), Ges- undh.-Ingr., 1955, 76, № 3/4, 33—36 (нем.)

Краткое изложение истории развития травильного произ- ва и факторов, влияющих на интенсивность выде- ления вредных газов ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.), а также описание различных абсорбционных установок для очистки воздуха от этих газов. В. К.

73786. Азотный компрессор высокого давления мощ- ностью в 2400 лошадиных сил. — Народный Китай, 1956, № 12, 41

73787. Определение коэффициентов теплоотдачи на моделях. Джонстон (The scaling-up of heat trans- fer coefficients. Johnstone Edgeworth), Trans. Instn Chem. Engrs., 1955, 33, № 4, 243—251 (англ.)

Рассмотрены соотношения коэфф. теплоотдачи для модели и ее прототипа, вытекающие из основных крите- риальных ур-ний для случаев вынужденной и свобод- ной конвекции, конденсации и кипения в предположе- нии, что соблюдается геометрич. подобие, а также, что в обоих случаях теплопередающая среда одинакова (это позволяет исключить из рассмотрения физ. свой- ства среды). При равенстве скоростей потоков и темпе- ратурных разностей в модели и прототипе общий коэфф. теплопередачи обратно пропорционален квад- ратному корню из множителя линейного преобразова- ния (т. е. отношения соответственных линейных разме- ров прототипа и модели) или корню шестой степени из



относительного объема жидкости. Для проверки вывода были проведены опыты по нагреванию воды в сосудах с мешалками, один из которых являлся моделью второго (множитель линейного преобразования 6,5, относительный объем воды 275:1). Опыты проведены при трех различных скоростях вращения мешалки в сосуде-модели, при одинаковых периферич. скоростях мешалки в обоих сосудах и в условиях свободной конвекции. Результаты опытов хорошо согласуются с теоретич. выводами.

**Ю. П. 73788. Теплопередача в трубах с насадкой. Ветров Б. Н., Тодес О. М., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 4, 800—808**

Дан теоретич. анализ и произведено эксперим. исследование теплоотдачи от движущегося воздуха к стенке трубки с внутренним диам. 8 см и длиной 50 см, заполненной насадкой. Разность т-р между данной точкой насадки и окружающей средой измерялась медноконстантановыми термопарами. В качестве насадки применялись кварцевый песок, свиновая дробь и стальные шарики диам. 1—3, 2 и 6 мм соответственно. Установлено, что в ламинарной области коэфф. теплоотдачи стремится к постоянному значению, определяемому эффективной теплопроводностью насадки, и не зависит от скорости воздуха.

**Р. А. 73789. Теплоотдача и сопротивление пакетов из пористых листов с внешним обтеканием. Антуфьев В. М., Теплоэнергетика, 1956, № 4, 5—10**

Разработана конструкция теплообменника, собираемого из штампованных листов. Пакеты могут выполняться как для перекрестных, так и для параллельных потоков при расположении внешних выступов в шахматном или коридорном порядке. Для определения тепловых и аэродинамич. характеристик таких поверхностей выполнено эксперим. исследование опытных пакетов с различными геометрич. размерами выявлены оптимальные варианты и получены надежные данные для расчета. Установлено, что для волнообразных каналов, служащих для прохода 1-й теплообменивающей среды, данные по теплоотдаче отображаются ур-нием:  $Nu = 0,117 Re^{0,67}$  (при  $Re = 10\,000 \div 60\,000$ ). Для четырех различных конфигураций каналов, служащих для прохода 2-й теплообменивающей среды, получено эмпирич. ур-ние:  $Nu = 0,035 \cdot (s_2/s_1)^{0,43} Re^{0,74}$ , которое справедливо для  $Re = 4000 \div 25\,000$ ,  $s_2/s_1 = 1,85 \div 3,7$ , где  $s_1$  — расстояние между выступами поперек потока,  $s_2$  — расстояние между выступами вдоль потока. Разработанный тип поверхности теплообмена при переходе к малым размерам ячеек вполне сравним с наиболее компактными ребристыми поверхностями, а изготовление их значительно проще и дешевле.

**Ю. П. 73790. Гравитационно-термические конвективные параметры воды и воздуха. Остроумов Г. А., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 3, 159—162**

В критерии Gr и Pr, определяющие процесс теплоотдачи при свободной конвекции, входит множитель  $g\beta/\alpha$ , зависящий от свойств среды и т-ры. Здесь  $g = 981 \text{ см/сек}^2$ ,  $\beta$  — объемный коэфф. теплового расширения  $1/\text{град}$ ,  $\alpha$  — кинематич. вязкость  $\text{см}^2/\text{сек}$ ,  $\alpha$  — коэфф. температуропроводности  $\text{см}^2/\text{сек}$ . Даны интерполяционные ф-лы и таблицы, в которых приведены значения множителя для воды и воздуха. Приведены выражения для вычисления параметра, определяющего распределение средних по сечению т-р вдоль длинной, вертикальной цилиндрич. трубы в случае ламинарной конвекции, и результаты вычислений этих параметров для воды и воздуха.

**З. Х. 73791. Скорость испарения капелек воды. Радусш (Über die Verdampfungsgeschwindigkeit von Wassertropfen. Radusch R.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, 28, № 4, 275—277 (нем.; рез. англ., франц.)**

Исследована скорость испарения капелек воды. Выяснено влияние величины капелек на скорость испарения и коэфф. теплоотдачи и показано, что оптимальные условия для процесса теплоотдачи получаются при диаметре капелек, равном 0,35 мм.

**Р. А. 73792. Влияние плавления и аномального расширения на теплопередачу в ламинарном пограничном слое. Мерк (The influence of melting and anomalous expansion on the thermal convection in laminar boundary layers. Merk H. J.), Appl. Scient. Res. A., 1954, A4, № 5—6, 435—452 (англ.)**

Процесс конвективной теплопередачи при плавлении твердого тела в неподвижной жидкой фазе из того же в-ва осложняется движением пограничного слоя в процессе плавления. При таянии льда аномальное расширение воды при  $4^\circ$  еще более усложняет картину явления. Использована теория пограничного слоя для оценки влияния этих эффектов и проведены расчеты на основании дальнейшей разработки метода Сквайра-Эккерта для больших чисел Прандтля.

**Э. Н. 73793. Определение изменений температуры в замерзающих жидкостях. Келлер, Баллард (Predicting temperature changes in frozen liquids. Keller George J., Ballard John H.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 188—196 (англ.)**

Дано математич. решение задачи об изменении температурного поля во времени при замораживании или оттаивании фруктового сока, который должен рассматриваться как двухфазная система, состоящая из кристаллов льда и р-ра, заключенного в цилиндрич. оболочку (при теплообмене через ее боковую поверхность). Эксперим. проверка решения произведена на опытной установке, основным элементом которой являлся цилиндрич. сосуд из оловянной эмалированной трубы диам. 54 мм и высотой  $\sim 100$  мм с деревянными крышками, обработанными парафином. Опыты проводились с апельсиновым соком трех конц-й. Экспериментально установленное распределение т-р во времени хорошо согласуется с теоретич. решением, которое может быть распространено на другие подобные системы.

**Ю. П. 73794. Нагревание реакционных аппаратов. Райнер (Grijanje reakcionih kotlova. Rajner Ernest), Kemija u industriji, 1956, 5, № 5, 91—95 (сербо-хорв.)**

Описаны различные способы нагревания реакционных аппаратов, даны некоторые значения коэфф. теплопередачи для разных условий нагревания.

**В. Ж. 73795. Высокотемпературное нагревание аппаратуры теплоносителями с низкой упругостью пара. Штауффер (Hochtemperatur-Apparateheizungen unter Verwendung von Wärmeübertragungsmitteln mit niedrigem Dampfdruck. Stauffer K.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 21, 573 (нем.)**

Отмечены преимущества использования высококипящих в-в в качестве теплоносителей в жидкой или паровой фазе (пониженное давление в системе, исключение местных перегревов, характерных для обогрева открытым пламенем и т. д.). Описаны установки для высокотемпературного нагревания с использованием теплоносителей в жидкой и паровой фазах.

**В. Г. 73796. Нагревание трубопроводов. Кёлер (Beheizung von Rohrleitungen. Köhler C.), Technik, 1955, 10, № 11, 659—666 (нем.)**

Изложены основные причины, вызывающие необходимость обогрева или охлаждения трубопроводов. Описаны различные способы обогрева трубопроводов горячей водой, мятым паром или электричеством. Приводятся схемы различных обогревательных устройств, излагаются правила безопасности при их эксплуатации и сопоставляются преимущества и недостатки. Особое внимание уделяется экономии материалов и расхода тепла при проектировании обогреваемых систем.

73797. Экспериментальное исследование противоточной конденсации. Фастовский В. Г., Петровский Ю. В., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 5, 723—730

Исследован процесс противоточной конденсации бинарной смеси *n*-гептан—бензол в вертикальном трубчатом конденсаторе, состоящем из 7 медных трубок внутренним диам. 10 мм и длиной 1200 мм. Теплота конденсации отводилась водой, т-ра которой на входе в конденсатор могла меняться. Опытные данные охватывают степени конденсации 0,355—0,97 и уд. тепловые нагрузки  $q = 500 \div 2650$  ккал/м<sup>2</sup>·час; состав пара на входе в трубки составлял 68—78,2 мол.% бензола, состав несконденсированного остатка 73,5—87,5 мол.% бензола. Линейная скорость паров на входе в трубки равнялась 0,5—2,5 м/сек. Установлено сильное влияние скорости конденсации на степень разделения, особенно существенное в области  $q < 1500 \div 1700$  ккал/м<sup>2</sup>·час. Во всех опытах разделительное действие дефлегматора оказалось ниже рассчитанного по ур-нию Релея (Rayleigh W., Philos Mag, 1902, 5, № 4, 527).

Ю. П. 73798. Развитие техники теплоизоляции. Зейфферт (Entwicklung der Isoliertechnik des Wärme- und Kälteschutzes. Seiffert Karl), Chemiker-Ztg, 1955, 79, № 9, 275—282 (нем.)

Приводится краткий обзор истории развития техники теплоизоляции и классификация изоляционных материалов. Описываются свойства и области применения этих материалов, а также методы изготовления изоляции.

В. К. 73799. Тепловая изоляция в химической промышленности. Зейфферт (Wärmeschutz in der chemischen Industrie. Seiffert Karl), Chem. Ind., 1955, 7, № 2, 65—66 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассматриваются вопросы выбора различных изоляционных материалов, области их применения, а также конструктивное выполнение изоляции. Отмечается целесообразность устройства кожухов из металла, гипса или цемента для защиты изоляции от механич. повреждений. Приведены рекомендации по выбору оптимальной толщины изоляции.

В. К. 73800. Пароизоляционная мастика ЛТИХП как эффективная защита теплоизоляции холодильников от увлажнения. Голянд М. М., Иванов А. Н., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1955, 9, 113—118

Пароизоляционная мастика готовится из водн. битумной эмульсии с добавлением минер. наполнителей. Битумную эмульсию получают перемешиванием нефтешлака с водой в присутствии эмульгатора (для стабилизации эмульсии). Описаны технология изготовления битумной эмульсии и способ ее хранения. В качестве минер. наполнителей мастики используются асбест (прошедший обработку в водн. среде или на шаровой мельнице с целью его распушки) и песок, перемешанные до получения однородной массы. Приводятся данные испытаний мастики в производственных условиях и отмечены существенные ее преимущества по сравнению с другими пароизоляционными материалами. Г. Л.

73801. Теплообменники. Донохью (Heat exchangers. Donohue Daniel A.), Petrol. Process., 1956, 11, № 3, 101—132 (англ.)

Обзор. Ю. П. 73802. Термический коэффициент полезного действия теплообменников с учетом продольной теплопроводности. Ханеман (Der thermische Gütegrad von Wärmeaustauschern mit Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeit. Hahnemann H. W.), Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1953, 19, № 4, 105—114 (нем.)

Дан теоретич. анализ факторов, влияющих на термич. к. п. д. теплообменников. С. К.

73803. Вертикальные цилиндрические печи для нагревания жидкостей.— (Vertical cylindrical fluid heating

furnaces.—), Engineer, 1956, 201, № 5235, 570—571 (англ.)

Для нагревания различных жидкостей, а также для перегрева водяного пара, испарения нефти и перегрева ее паров перед крекированием, нагревания воздуха, применяется вертикальная цилиндрич. печь новой конструкции. Кожух печи сваривается из листовой стали и изнутри футеруется огнеупорной кладкой, вдоль которой располагаются трубы из хромомолибденовой стали для циркуляции нагреваемого в-ва (жидкого или газообразного); они соединены между собою в определенной последовательности и объединены коллекторами. Под печи образован футерованной стальной плитой, в которой расположены форсунки для жидкого или горелки для газообразного топлива. В верхней части печи расположен полный конус, сваренный из жароупорной листовой стали, вершина которого обращена вниз; конус является дополнительной радиационной поверхностью в верхней части шахты, где т-ра газов понижается. Это устройство обеспечивает равномерный обогрев трубок по высоте (тепловой поток по концам трубок на  $\pm 10\%$  отличается от теплового потока в средней их части). Продукты сгорания выводятся из верхней части шахты по вертикальному каналу. Основное кол-во тепла передается нагреваемому в-ву за счет радиации, только в верхней части шахты существен конвективный теплообмен. Печи строятся на различную теплопроизводительность от  $38 \times 10^3$  до  $38 \times 10^6$  ккал/час. Тепловое напряжение камеры сгорания составляет  $(90 \div 180) \times 10^3$  ккал/м<sup>3</sup>·час.

Ю. П. 73804. Сравнение теплообменников типа «кипящий слой» и «плотный слой» для утилизации тепла отходящих газов. Забрэдский С. С., Тр. Ин-та энергет. АН БССР, 1955, № 2, 162—177

Сравнительный анализ условий теплообмена газового потока с плотным и псевдооживленным монофракционными слоями шаров (при упрощающих допущениях об однородном пронизывании слоев газами и постоянстве т-ры материала) показывает, что псевдооживленный монофракционный слой по тепловому напряжению единицы объема значительно превосходит плотный (при одинаковом гидравлич. сопротивлении).

С. З. 73805. Основные холодильные циклы. Нессельман (Grundtypen kältetechnischer Prozesse. Nesselmann K.), Kältetechnik, 1956, 8, № 3, 73—75 (нем.)

Цикл газовой холодильной машины (ГХМ), состоящий из последовательно осуществляемых изотермич. сжатия, адиабатич. расширения и изобарич. нагревания рабочего тела, сопровождающегося отводом тепла при изменении т-ры, характеризуется более высоким значением холодильного коэфф.  $\epsilon_R$ , чем обратный цикл Карно, в котором отвод тепла от охлаждаемого тела производится при постоянной наинизшей т-ре  $T_0$ . Относительная эффективность цикла ГХМ характеризуется значением  $\eta_c = \epsilon_c / \epsilon_R$ , где  $\epsilon_c$  — холодильный коэфф. обратного цикла Карно. Для одноступенчатой машины, работающей по циклу Карно,  $\eta_c = 1/2$  при  $T_0 = T$  (где  $T$  — т-ра окружающей среды) и уменьшается по мере понижения  $T_0 / T$ , что указывает на возрастание относительной эффективности ГХМ с понижением т-ры охлаждения  $T_0$ . Практически ГХМ, работающая по рассмотренному циклу, может оказаться эффективной при  $T_0 < 173^\circ \text{K}$ ; при более высоких значениях  $T_0$  потери в реальной ГХМ настолько значительны, что более целесообразно применять паровую холодильную машину (ПХМ), в которой  $T_0 = \text{const}$ . С увеличением числа ступеней ПХМ относительная эффективность ГХМ несколько снижается; однако применение ее при  $T_0 < 173^\circ \text{K}$  остается целесообразным. При необходимости отвода тепла на постоянном температурном уровне ( $T_0 = \text{const}$ ) наиболее эффективна ПХМ, работающая по циклу Кар-

но; цикл ГХМ необратим, и эффективность ее теоретически всегда ниже, чем для цикла Карно; поэтому  $\eta_D = \epsilon_D / \epsilon_C < 1$ , где  $\epsilon_D$  — холодильный коэфф. регенеративного цикла ГХМ. Величина  $\eta_D$  зависит не только от  $T_0$  и  $T$ , но также и от  $T'_0$  — наименьшей т-ры в конце адиабатич. расширения рабочего тела в цикле ГХМ: с увеличением  $(T_0 - T'_0)$  значение  $\eta_D$  уменьшается, но в то же время уменьшается кол-во циркулирующего рабочего тела. Наивысшие значения  $\eta_D$  при  $(T_0 - T'_0) = \text{const}$  соответствуют области, ограниченной т-рами  $(-100^\circ) \div (-170^\circ)$ ; именно в этой области ГХМ может конкурировать с ПХМ при условии  $T_0 = \text{const}$ . Ю. П.

**73806. Влияние состояния всасываемого компрессором хладагента на объемную и удельную холодопроизводительность.** Линге (Der Einfluß des Ansaugzustandes auf die volumetrische und die spezifische Kälteleistung. Linge K.), Kältetechnik, 1956, В. № 3, 75—79 (нем.)

Изменение объемной и уд. холодопроизводительности (X) при перегреве хладагента, поступающего в компрессор, зависит от свойств хладагента и определяется величиной  $C_p T_0 / (i'' - i_u)$ , где  $C_p$  — теплоемкость,  $T_0$  — т-ра насыщения,  $i''$  —  $i_u$  — теплосодержание хладагента перед компрессором и после холодильника. Изменение X с изменением т-ры хладагента очень мало для высокомолекулярных хладагентов и возрастает с уменьшением их мол. веса. Это положение иллюстрируется на примере хладагентов — аммиака, F-12, F-22. Для аммиака перегрев от  $-15$  до  $25^\circ$  вызывает уменьшение X на 5—7%. В. К.

**73807. Система испарения для холодильных установок.** Кройер (Système d'évaporation pour installation frigorifique. Kroyer Karl), Rev. gén. froid, 1956, 33, № 4, 391—393 (франц.)

Описан метод борьбы с образованием снеговой шубы на испарителях холодильных установок. Испаритель состоит из двух серий секций, причем последние чередуются. Серии работают попеременно. Вентили, управляющие поступлением хладагента в ту или другую серию, получают импульс от турбинки, измеряющей расход хладагента. Испытания новой системы показали, что затраты энергии уменьшаются, т-ра становится более стабильной, что благоприятно сказывается на качестве пищевых продуктов, а время охлаждения холодильной камеры сокращается в несколько раз. З. Х.

**73808. Германский стандарт DIN 8960. Проект. Требования к хладагентам.** — (Anforderungen an Kältemittel. Erläuterungen zu DIN 8960. (Entwurf. Dezember. 1955).), DIN-Mitt., 1956, 35, № 4, 172—173 (нем.)

**73809. Холодильник с абсорбционной холодильной установкой.** Тамм (Kühlhaus mit Absorptionskältemaschine. Tamm Walther), Kältetechnik, 1954, 6, № 12, 338—340 (нем.)

Описаны схема и аппаратура холодильника с абсорбционной холодильной установкой, которая имеет автоматич. регулирование всего процесса. В. К.

**73810. Холодильные турбомашинны для получения низких температур.** Гольдман, Фюннер (Turbokältemaschinen zur Erzeugung tiefer Temperaturen. Goldman Ph., Fünner V.), Kältetechnik, 1955, 7, № 7, 182—186 (нем.)

Обзор областей применения холодильных паровых турбомашин, работающих с различными хладагентами — фреонами 11, 12, 114, пропаном и аммиаком. Приведены их сравнительная характеристика. Ю. П.

**73811. Пароструйные холодильные компрессоры для установок кондиционирования воздуха.** Мессинг (Dampfstrahl-Kältemaschinen für Klimaanlage. Mes-

sing Th.), Heiz-Lüft-Haustech., 1955, 6, № 2, 55—58 (нем.)

Описан принцип работы компрессоров и приведены данные о затрате энергии и воды на получение холода. Э. Н.

**73812. Холодильные компрессоры.** — Холодильн. техника, 1956, № 2, 74—79

**73813. Конструкция аппаратов для выпаривания, конденсации и абсорбции.** Хаусман (Die Ausbildung von Spezial-Apparaten zur Verdampfung, Kondensation oder Absorption für verfahrenstechnische Entwicklungen vom Versuchsbetrieb bis zur großtechnischen Ausführung. Hausmann E.), Fette und Seifen, 1955, 57, № 12, 1035—1037 (нем.)

Описываются конструкции укрупненных лабор. аппаратов для выпаривания и абсорбции в падающей пленке, а также дозирующих насосов, выпускаемых различными немецкими фирмами. Приводятся указания о конструкционных материалах, применяемых для изготовления этих аппаратов. В. К.

**73814. Конвективные явления при испарении воды из вертикальных труб.** Шейн В. Б., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, 9, № 4, 85—92

Экспериментально исследован процесс испарения воды из вертикальных трубков различных диаметров. Найдено, что в тонких и длинных трубках имеет место чисто молекулярный диффузионный процесс, а в широких и коротких трубках возникают концентрационные конвективные явления. Эти явления обнаружены с помощью «желатинизированных электровлагомеров», позволяющих определять влажность в различных точках внутри трубок. Результаты опытов находятся в соответствии с теорией гравитационно-концентрационной конвекции, если предположить, что термодиффузионными процессами можно пренебречь. Р. А.

**73815. Метод характеристик. Приложение к задачам тепло- и массообмена.** Акривос (Method of characteristics technique. Application to heat and mass transfer problems. Acrivos Andreas), Industr. and Engng Chem, 1956, 48, № 4, 703—710 (англ.)

Дано развитие метода характеристик, успешно используемого в решении задач гидродинамики сжимаемой жидкости, применительно к процессам тепло- и массообмена, протекающим в слое гранулированного в-ва (адсорбция, ионообменные процессы, каталитич. р-ции). Аналитич. решение дифференциальных ур-ний, полученных для одномерной модели, практически невыполнимо; в то же время метод характеристик, являясь приближенным, позволяет получить решение задачи с любой желаемой степенью точности, которое может быть проверено на основании модифицированного метода Эйлера. Рассмотрены методы решения применительно к различным случаям адсорбции: изотермич. адсорбции одного компонента из разб. и конц. р-ров, а также изотермич. и адиабатич. адсорбции одновременно нескольких компонентов из смеси с газом-носителем в слое гранулированного адсорбента. Дано решение для случая изотермич. адсорбции, которое может быть распространено на случаи дистилляции и экстракции в системе жидкость — жидкость. Приведен пример расчета процесса сушки воздуха в силикагелевом адсорбере. Библ. 20 назв. Ю. П.

**73816. Вычисление равновесных соотношений для многокомпонентной смеси в замкнутой системе.** Крёгер (Berechnung der Gleichgewichtseinstellung eines Vielstoffgemisches in einem geschlossenen System. Kröger Hans-Heinrich), Chem. Technik, 1956, 8, № 1, 44—45 (нем.)

Выведены ур-ния для вычисления составов жидкости и пара, образованных в результате частичной конденсации паровой или частичного испарения жидкой многокомпонентной смеси в замкнутой системе в присутствии



№ 2,

едены  
лода.  
Э. Н.  
тех.кон-  
дун-  
ation  
klun-  
schen  
1955,аппа-  
плен-  
элич-  
кон-  
отов-  
В. К.  
из  
оло-ения  
тров.  
есто  
иро-  
нные  
е по-  
ров,  
точ-  
в со-  
ной  
ны-  
Р. А.  
ачам  
cha-  
mass  
ustr.ешно  
ски-  
но-и  
ного  
тич.  
ний,  
еви-  
яясь  
чи с  
ожет  
мето-  
тель-  
сорб-  
акже  
не-  
в  
для  
быть  
ии в  
асче-  
орбе-  
О. П.  
мно-  
гер  
Viel-  
ger  
№ 1,кости  
енса-  
ного-  
твин

инертного газа. Содержание компонента  $n$  в жидкости определяется ф-лой:  $f_n = m_n / \{1 + P'_n [(M/F) - 1]\}$  моль, а содержание того же компонента в паре:  $d_n = m_n - f_n$  моль. В этих ф-лах:  $m_n$  — общее кол-во компонента  $n$  в системе, моль;  $M$  — общее кол-во всех компонентов в системе, моль;  $F$  — общее кол-во всех компонентов в жидкости, моль;  $P'_n = P_n / P$ , где  $P$  — общее давление в системе, кг/см<sup>2</sup>;  $P_n$  — упругость пара над чистым жидким компонентом  $n$  при заданной  $T$ -ре в системе, кг/см<sup>2</sup>. Значение  $F$  определяется на основании соотношения:  $[1 / (k_1 - k'_1 \cdot F)] + [1 / (k_2 - k'_2 \cdot F)] + \dots + [1 / (k_n - k'_n \cdot F)] + \{1 / [k_1 - (F/m_1)]\} - 1 = 0$ , где  $k_1 = M/m_1$ ,  $k_2 = M/m_2$ , ...,  $k_n = M/m_n$ ;  $k'_1 = [1 - (1/P'_1)] / m_1$ ;  $k'_2 = [1 - (1/P'_2)] / m_2$ , ...,  $k'_n = [1 - (1/P'_n)] / m_n$ ;  $k_1 = m_1 / M$ ;  $m_1$  — число молей инертного газа в системе.

Ю. П. 73817. К вопросу о методах расчета насадочных ректификационных колонн. Басаргин Б. Н., Уч. зап. Ярославск. технол. ин-т, 1956, 1, 151—160

Исследована ректификация пяти различных смесей (метанол — вода, этанол — вода, ацетон — вода, ацетон — хлороформ и дихлорэтан — толуол) в насадочной колонне внутренним диам. 67 мм, состоявший из 8 царг высотой 350 мм каждая. Применялись кольца Рашига размером 6,5; 5 и 4 мм, которые загружались четырьмя различными способами: сплошным слоем, двумя, четырьмя и восьмью слоями; скорость паров изменялась в пределах 0,1—1,5 м/сек (считая на свободное сечение), флегмовое число 0 — ∞. Результаты проведенных опытов обобщены ур-нием:  $(h_g / d_g) = 220 \text{ Re}_g^{1.5} \text{ Re}_n^{-2.0} \text{ Pr}_d^{3.0} S^{0.5} (H/h)^{-0.33}$ , где  $h_g$  — высота, эквивалентная теоретич. тарелке, м;  $d_g$  — эквивалентный диаметр насадки, мм (уд. свободный объем насадки, деленный на ее уд. поверхность);  $\text{Re}_g$  — критерий Рейнольдса для жидкости и пара;  $\text{Pr}_d$  — диффузионный критерий Прандтля для пара;  $S$  — число единиц переноса;  $H$  — общая высота слоя насадки и  $h$  — высота отдельного слоя ( $H/h$  — число отдельных слоев насадки в колонне). Ур-ние справедливо для  $\text{Re}_n = 25 \div 1000$  и  $\text{Re}_g = 0.5 \div 40$ . Установлено, что  $h_g$  не остается постоянной по высоте насадки, а сильно изменяется в зависимости от свойства смеси и режима ректификации.

Ю. П. 73818. Эффективность насадочных колонн для экстрактивной дистилляции. Гарнер, Эллис, Гранвилл (Efficiency of packed columns for extractive distillation. Garner F. H., Ellis S. R. M., Granville W. H.), J. Inst. Petrol., 1956, 42, № 389, 148—154 (англ.)

Исследовано влияние основных переменных на значение высоты, эквивалентной одной теоретич. тарелке ( $HETP$ , см) при ректификации смеси метилциклогексан (МЦГ) — толуол и экстрактивной дистилляции системы МЦГ — толуол — фурфурол в насадочной колонне. Установка включала колонну высотой 6,7 м из стандартной стальной трубы диам. 50 мм с насадкой из неглазурированных колец Рашига размером 6 мм; колонна состояла из 8 секций по 530 мм каждая. Отгонная колонна такого же диаметра заполнена насадкой из проволочных спиралек, образующих слой высотой 3 м. Для смеси МЦГ — толуол и указанной колонны (6,7 м) на основании опытных данных получено соотношение:  $HETP = 10.9 \text{ Ma} (Gm/Lm)$ , где  $\text{Ma}$  — средний наклон линии равновесия;  $Gm, Lm$  — паровой и жидкостной потоки ключевых компонентов, кг-моль/м<sup>2</sup> час. Значение  $[(HETP)/\text{Ma}]$  минимально в условиях подвисяния жидкости на насадке, чему соответствует поток пара, подни-

мающийся из куба колонны, равный 1760 кг/м<sup>2</sup> час. Для системы МЦГ — толуол — фурфурол оптимальные условия также отвечают точке подвисяния жидкости; при меньших нагрузках кон-ция р-рителя не влияет на  $[(HETP)/\text{Ma}] (Gm/Lm)$ , а при более высоких нагрузках кон-ция р-рителя сильно влияет на результаты разделения. В области нагрузок, лежащей ниже точки подвисяния, увеличение тепловой нагрузки куба приводит вначале к возрастанию  $[(HETP)/\text{Ma}] (Gm/Lm)$ , что связано с уменьшением времени соприкосновения жидкости и пара. Однако при дальнейшем увеличении нагрузки степень турбулизации обоих потоков возрастает, что вызывает уменьшение  $HETP$ , т. е. повышение эффективности. Оптимальные условия возникают вблизи точки подвисяния, когда эффективная смоченная поверхность насадки максимальна. При более высоких нагрузках время контакта уменьшается, а некоторое увеличение турбулентности потоков уже не может уничтожить отрицательного влияния этого фактора, и эффективность колонны падает. В области, лежащей ниже точки подвисяния, необходимая высота колонны уменьшается с возрастанием кон-ции р-рителя; при более высоких нагрузках существует оптимальная кон-ция р-рителя ~ 40 мол. %. Влияние соотношения потоков жидкости и пара  $L/G$  на сопротивление колонны до достижения точки подвисяния несущественно, а после перехода через эту точку выражено довольно резко. На основании обработки данных, приведенных в литературе, получено следующее соотношение:  $HETP = 28 \text{ Ma} \cdot Dp (Gm/Lm)$ , где  $Dp$  — определяющий размер насадк, см.

Ю. П.

73819. Разделение первичных, вторичных и третичных ароматических аминов путем экстрактивной ректификации. I. Устройство и испытание лабораторной колонны. Кортюм, Биттель (Die Trennung primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine durch extraktive Destillation. I. Entwicklung und Prüfung einer Laboratoriumskolonnen. Kortüm G., Bittel A.), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, 28, № 1, 40—44 (нем.; рез. англ., франц.)

Основной частью установки является колонка непрерывного действия диам. 2 см, заполненная на высоту 1 м насадкой из колец диам. 4 мм, выполненных из проволочки (нержавеющая сталь). Колонна и дистилляционный куб снабжены электроподогревателями и термоизоляцией для компенсации потерь тепла. Кипение жидкости в кубе осуществлялось при помощи электроподогревателя. Подача исходной смеси и разделяющего агента производилась сверху; трубка для подачи исходной смеси погружалась в слой насадки и могла перемещаться по высоте. Приводятся результаты испытания эффективности разделения в колонне на смеси  $n$ -гептанметилциклогексан при различной интенсивности нагрева куба и  $T$ -рах термоизоляции.

В. К.

73820. Исследование в области ректификации двойных и тройных азеотропных смесей. Сообщение I, II, III. Шишкин К. Н., Коцюба А. А., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-т, 1955, № 4, 3—10; 11—17; 18—24

I. Для расчета процессов ректификации бинарных и трехкомпонентных систем, в которых образуются азеотропные смеси, предлагается пользоваться данными о фазовых равновесиях жидкость — пар, рассчитанных по  $T$ -ре кипения и составам бинарных азеотропов. Для расчета коэф. активности компонентов бинарных систем применяется ур-ние Маргулеса с двумя константами, которые рассчитываются по данным о свойствах бинарного азеотропа (Carlson H. C., Colburn A. P., Industr. and Engng Chem. 1942, 34, 581). Равновесные составы пара в трехкомпонентных системах предлагаются рассчитывать по данным о равновесии в бинарных системах путем линейной интерполяции. При этом трехкомпонентная жидкая смесь рассматривается как со-

стоящая из бинарных смесей, смешанных в определенной пропорции. Приводятся примеры расчета данных о равновесии в системах ацетон (I) — хлороформ (II) — бензол (III) и метанол (IV) — II — III.

II. Приводятся результаты эксперим. исследования равновесия жидкость — пар в системе IV — II — III. Эксперим. данные сопоставляются с рассчитанными по методу, описанному выше. Для пара максим. отклонение рассчитанных конц-ий от опытных составляет 3—4%, а т-р 1,5°. Рассматривается ход процесса ректификации в указанной системе.

III. Приводятся результаты эксперим. исследования равновесия жидкость — пар в системе I — II — IV. Эксперим. данные сопоставляются с рассчитанными по методу, описанному выше. Для пара максим. отклонение рассчитанных конц-ий от опытных составляет 3,3%, а т-р 2°.

73821. Высокий вакуум в органической химии. Экстракция и фракционирование. Бакке (Les vides poussés dans l'industrie organo chimique. Les extractions et fractionnements. Vacquet E. H.), Vide, 1956, 11, № 61, 14—24 (франц.).

Описаны схема и аппаратура для непрерывной молекулярной дистилляции олеина производительностью 250—500 кг/час, работающая при остаточном давл. 0,5—0,005 мм рт. ст. Изменение вакуума, температурного режима и расстояния между испарителем и конденсатором позволяет обрабатывать различные продукты.

73822. Противоточное контактирование пара и жидкости. Устройство и характеристика тарелок системы Киттеля. Поллард (Countercurrent vapour-liquid contacting. Construction and performance of the Kittel plate. Pollard B.), Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1956, 138, № 3596, 1065—1066 (англ.).

В контактных тарелках Т системы Киттеля используется кинетич. энергия восходящего парового или газового потока для придания жидкости движения в определенном направлении: на одной Т поток жидкости направляется к периферии, а на смежной с ней — к центру. Для этого при штамповке Т у перфорированных отверстий выполняются соответствующим образом направленные выступы, отклоняющие газовый или паровой поток, который при этом придает нужное направление движению жидкости. Такие Т пригодны для работы в широком диапазоне нагрузок по жидкости и газу в условиях повышенного и нормального давления или вакуума. Производительность колонн с Т системы Киттеля значительно выше, чем колонн с колпачковыми Т, а стоимость их на 25—35% ниже. В настоящее время такие колонны используются в различных производствах для адсорбции CO<sub>2</sub> из газов синтеза, NH<sub>3</sub> из коксового газа, для охлаждения воздуха при непосредственном контактировании его с водой, для адсорбции SO<sub>2</sub>, дистилляции различных смесей органич. в-в.

73823. Рекуперация тепла в ректификационных установках нефтяной промышленности. Ридигер (Wärmerückgewinn bei Destillationsanlagen der Erdölindustrie. Riediger Bruno), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 3, 171—175 (нем.).

Переработка нефти на нефтеперегонных установках, производительность которых часто превышает 100 т/час, связана с потреблением больших кол-в тепла. Рекуперация тепла за счет теплообмена исходной смеси и продуктов ее разделения усложняется при разделении смеси на большое число фракций. Рассматриваются вопросы выбора схемы теплообмена и расчета теплового баланса. Для расчета рекомендуется метод Хаве (Chave Ch. T., Refiner Natur. Gasoline Manufacturer, 1938, 17, № 1, 4), основанный на использовании  $t-t$  диаграмм.

73824. Адсорбция в колонне со смоченными стенками (адсорбция бензола соляровым маслом). — (Absorption en columna de pared humeda (Caso benceno-petroleo diesel).). Bol. Soc. chilena quim., 1955, 7, № 1—2, 43—49 (исп.; рез. англ.).

Исследована адсорбция бензола из смеси с воздухом соляровым маслом в колонне со смоченными стенками диам. 38 мм и высотой 2560 мм. Колонна снабжена нагревательной рубашкой из трубы диам. 65 мм, в которую в некоторых опытах подавался греющий пар. Установлено, что значение коэфф. адсорбции возрастает по линейному закону с увеличением Re в пределах  $(11 \div 14) \times 10^3$ . В тех же пределах Re линейно возрастает высота, эквивалентная единице переноса (НТИ), причем опытные значения НТИ значительно ниже рассчитанных по ур-нию Чилтона и Колберна (Sherwood Thomas K., Pigford Robert L., Absorption and Extraction. McGraw-Hill, N.-Y., 1952).

73825. Анализ работы и расчет адсорбционно-десорбционной колонны. Робу (Analiza funcționării și proiectarea tehnologică a coloanei duble de adsorbție-desorbție. Rodu I. V.), Petrol și gaze, 1956, 7, № 3, 132—137 (рум.; рез. русс., нем.).

Даны схема установки для извлечения углеводородов группы C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> из газов крекинга адсорбционным методом и ступенчатый способ расчета адсорбционно-десорбционной аппаратуры.

73826. К теории непрерывных процессов при физической адсорбции. Багдасарян С. С., Азерб. дэвлэт. пед. инст. эсэрлэри, Тр. Азерб. гос. пед. ин-та, 1955, 2, 89—96.

Приведено дифференциальное ур-ние, описывающее непрерывный процесс (при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ) при наличии физ. адсорбции одного из компонентов газовой смеси в подвижном слое твердого адсорбента. Дано решение этого ур-ния для однокомпонентного газа, адсорбирующегося в соответствии с изотермой Ленгмюра, в 3 случаях: очень малой, умеренной и предельной адсорбции.

73827. Экстракция в турбулентном потоке. Питерс-Кинг Г. П., Валашек Е. Р., Хим. пром-сть, 1956, № 1, 35—41.

Рассмотрены особенности экстракции в турбулентном потоке и процессы, протекающие в трубчатых экстракторах (Э) и Э с мешалкой в двухступенчатой установке, что позволяет вывести соотношения, пригодные для расчета многоступенчатых установок. Выведены ур-ния для вычисления длины трубчатого Э, среднего диаметра капель, образующихся при диспергировании в турбулентном потоке, а также средних пульсационных скоростей обтекания капель в рассматриваемых Э. Проведенное сравнение работ трубчатого Э и Э с мешалкой показало, что последние работают менее интенсивно.

73828. Промышленная экстракция. Кафаров В. В., Жуковская С. А., Хим. пром-сть, 1956, № 2, 107—120.

Дана классификация экстракционной аппаратуры по характеру образования поверхности контакта. Все многообразие современных аппаратов для экстракции в системе жидкость — жидкость делится на две группы: 1) аппараты с фиксированной поверхностью контакта; 2) аппараты с контактной поверхностью, развивающейся в процессе движения потоков. Каждая из указанных групп включает экстракторы без дополнительного содействия энергии потоком (полочные, распылительные, насадочные, ситчатые колонны) и с механич. побудителями (пульсационные и вибрационные колонны, центробежные экстракторы, колонны с мешалками). Приведена характеристика основных видов экстракторов. Отмечено, что наиболее эффективны аппараты, относящиеся ко 2-й группе. Рассмотрены производственные схемы экстракционных установок и дана их классификация.

(периодич. и непрерывная экстракция, экстракция одним, двумя р-рителями или основанная на различии констант диссоциации разделяемых в-в). Библ. 59 назв.

Ю. П. 73829. Экстрактор. Каннон (Liquid extractor, Cannon M. R.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 38, 68—69 (англ.)

Предлагается конструкция вертикальной экстракционной колонны (ЭК), основанная на принципе попеременной пульсации тяжелой и легкой жидкостей. Каждая из взаимодействующих фаз попеременно является то сплошной, то дисперсной, что достигается подачей их насосом в разные моменты времени. ЭК состоит из 3 частей: верхняя и нижняя — отстойники, средняя — секция смешения, имеющая две или более перфорированные перегородки. Если ЭК была заполнена легкой жидкостью, то вначале в верх ЭК подается насосом тяжелая жидкость, которая, проходя через перфорированные перегородки, диспергируется; сплошной фазой в этом случае будет легкая жидкость. В следующий момент времени в низ ЭК подается легкая жидкость, которая, проходя через перфорированные перегородки, диспергируется; сплошной фазой в этом случае будет тяжелая жидкость.

К. С. 73830. Дополнение к диаграмме Моля для влажного воздуха. Кристианссен (Komplement till Mollier-diagrammet för fuktig luft, Christianssens Torge G.), Tekn. tidskr., 1956, 86, № 11, 235 (швед.)

73831. Регулирование влажности в процессе сушки. Вальтер (Humidity control in process drying, Walter Leo), Heat. and Air Treatm. Engr, 1954, 17, № 6, 161—163 (англ.)

73832. Оптимальное распределение градиента температур в трубчатых реакторах. I. Билу, Амундсон (Optimum temperature gradients in tubular reactors — I. Bilous Olegh, Amundson Neal R.), Chem. Engng Sci., 1956, 5, № 2, 81—92 (англ.)

Излагается метод расчета оптимального распределения т-р в трубчатом реакторе, обеспечивающий максим. производительность или миним. время р-ции, для случая ряда последовательных обратимых каталитич. р-ций. Показано, что задача сводится к решению системы обычных нелинейных дифференциальных ур-ний, решение которых может быть выполнено методами численного интегрирования или при помощи электронной счетной машины. Подробно рассматривается случай двух последовательных р-ций 1-го или 2-го порядка  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . Обсуждается метод подхода к решению задачи для более сложных случаев.

В. К.

73883 К. Процессы и аппараты химической технологии. Изд. 2-е. Коссацкий, Суровый (Chemické inžinierstvo. 2. vyd. Kossaczky Elemir, Surovy Július. Bratislava, SNTL, 1955, 231 [1] s., il., 14.60 Kcs) (словац.)

73834 К. Введение в курс процессов и аппаратов химической технологии. Баджер, Банкери (Introduction to chemical engineering, Badger Walter Lucius, Banchover Julius Thomas. New York—London, McGraw-Hill, 1955, ix, 733 pp., ill., 71 sh. 6 d.) (англ.)

73835 К. Коллоквиумы Немецкого общества химического машиностроения. 10 избранных докладов на коллоквиумах ДЕКЕМА в 1953—1955 гг. (Kolloquien der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. 10. ausgew. Vorträge, gehalten im Rahmen d. Dechema-Kolloquien 1953/1955 u. anlässl. d. Verleihung d. Dechema-Preise 1952 u. 1953 d. Max-Buchner-Forschungs-Stiftung. Weinheim, Verl. Chem., 1955, 284 S., ill., 33.50 DM) (нем.)

73836 К. Разделение и смешивание. Химико-технологические расчеты. Ояма и др. (分離及び混合. 化学

工業設計\*算. 大山義年等. 丸善, 204 頁, 380 圓 Марудзея, 1954, 204 стр., 380 иен) (япон.)

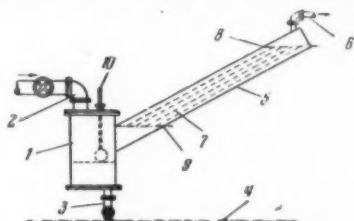
73837 Д. Конденсация на единичном продольном ребре. Ландсбаум (Condensation on single longitudinal fins. Landsbaum Ellis Merle. Doct. diss., Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1811—1812 (англ.)

Исследован процесс конденсации паров метанола и трихлорэтилена на единичном продольном вертикальном ребре прямоугольного сечения, выполненном из нержавеющей стали. Опытами охвачены следующие значения переменных: коэфф. теплоотдачи, отнесенный к основанию ребра,  $h_0 = 780 \div 2250$  ккал/м<sup>2</sup>час град; разность т-р между паром и основанием ребра  $T_0 = 12.8 \div 44.5^\circ$ ; длина ребра  $Z = 200, 400$  и  $600$  мм; половина толщины ребра  $b = 0.6, 0.9$  и  $1.4$  мм. На основании теоретич. соображений выведено ур-ние:  $q_0 = 0.00282 Z(kbh_0)^{1/4} T_0$ , где  $q_0$  — тепловой поток, ккал/час;  $k$  — теплопроводность конденсата, ккал/м час град. Это ур-ние справедливо для значений  $(h_0/kb)^{1/4} \cdot L \geq 2.0$ , где  $L$  — высота ребра, мм. Опытные данные хорошо согласуются с теоретич. ур-нием. Следует полагать, что ур-ние будет справедливо до перехода стекающего конденсата в область турбулентного режима. Влияние  $L$  приближенно отображается видоизмененным уравнением:

$$q_0 = 0.00282 Z(kbh_0)^{1/4} \cdot T_0 \cdot \text{th}[(h_0/kb)^{1/4} L]. \quad \text{Ю. П.}$$

73838 П. Отстойный аппарат непрерывного действия. Арчибалд (Continuous settling apparatus, Archibald Francis M.) [Standard Oil Development Co.] Канад. пат. 513184, 24.05.55

Аппарат предназначен для гравитационного разделения эмульсий (Э), состоящих из несмешивающихся жидкостей с различным уд. весом. Аппарат состоит из вертикальной приемной камеры 1, в которой происходит отделение под действием силы тяжести наи-



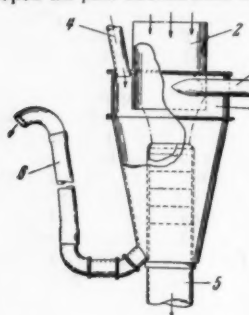
более тяжелых компонентов Э. Подача Э осуществляется по трубе 2, а выход тяжелых компонентов через трубу 3. К 1 присоединяется нижним концом узкое длинное закрытое сепарационное корыто 5, размещенное под углом к горизонту 4 и имеющее на верхнем конце выводную трубу 6 для выхода легких компонентов Э. Внутренняя полость 5 заполнена уложенными продольно желобчатыми элементами 7 круглого, V-образного или волнистого сечения. Верхние 8 и нижние 9 концы этих желобчатых элементов срезаны. Верхний уровень тяжелых компонентов в приемной камере 1 поддерживается на определенной высоте и регулируется поплавковым устройством 10.

Ю. С. 73839 П. Разделение смесей твердых частиц. Раковский (Separation of solids mixtures, Rakowsky Victor). Пат. США 2726766, 13.12.55

Метод разделения смесей зернистых материалов на фракции с различным уд. весом состоит в том, что в кольцевое пространство гидроциклона, образованное корпусом 1 и трубой 2, по трубе 3 подается жидкость, уд. вес которой немного меньше уд. веса извлекаемого из смеси материала; затем жидкость стекает вниз по



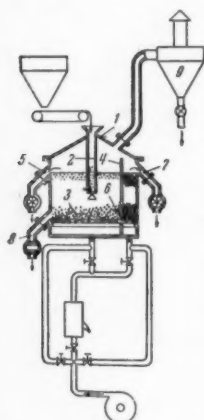
спирали, причем угловая скорость ее вращения должна быть достаточной для образования воронок, контуры которой на рис. обозначены пунктиром. Подача смеси зернистых материалов производится по трубе 4.



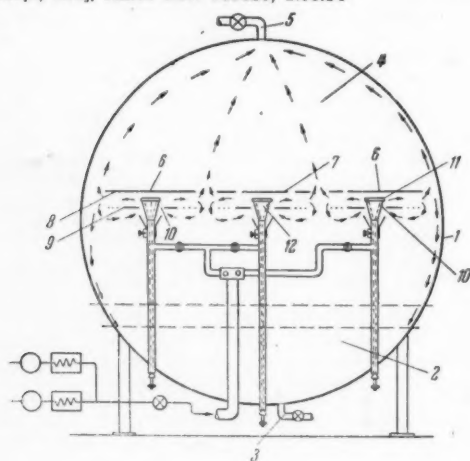
Отвод основной массы жидкости, уносящей с собой частицы с меньшим уд. весом, осуществляется через центральную трубу 5, а остальной жидкости, уносящей частицы с большим уд. весом — по трубе 6.

В. Р. 73840 П. Непрерывная классификация зернистого материала в псевдооживленном слое (Progressive classification of solids in a fluidized bed) [Dorr Co.]. Англ. пат. 715354, 15.09.54

Входящий в камеру 1 по трубе 2 зернистый материал приводится в псевдооживленное состояние на перфорированной плите 3. Камера 1 разделена на две неравные секции вертикальной перегородкой 4, выступающей над уровнем псевдооживленного слоя, но не доходящей до крышки камеры. Псевдооживляющий газ подводится отдельно под каждую секцию. Мелкие частицы выходят из 1 через перелив 5, а крупные собираются внизу слоя в большей секции и через проход 6 могут перетекать в меньшую секцию, откуда потоком газа удаляются через перелив 7. Крупные частицы можно отводить также по трубе 8. Тонкие частицы уносятся из 1 отходящими газами и оседают в пылеуловителе 9.



73841 П. Аппарат для обработки эмульсий в электрическом поле (Electric treaters for emulsions) [Petrolite Corp., Ltd.]. Англ. пат. 709626, 2.06.54



Аппарат предназначен для разделения в электрич. поле эмульсий (типа вода — масло) и может быть использован для обработки сырой нефти; он представляет собой сферич. резервуар 1, в котором водн. фаза 2 оседает ниже линии А-А и удаляется через трубу 3, а масло 4 отделяется выше линии В-В и уходит через трубу 5. В резервуаре размещены шесть или больше двойных периферийных электродов 6 (на рис. показаны два), расположенных вокруг двойного центрального электрода 7. Каждый двойной электрод состоит из верхнего 8 и нижнего 9 электродов. Нижние электроды имеют в центре отверстия 10. Подлежащая обработке эмульсия подается в межэлектродное пространство 11 посредством распределителей 12. Движение компонентов эмульсии показано стрелками.

Ю. С.

73842 П. Вибрационный эмульгатор. Хейнольд (Schwingungen erzeugender Emulsor. Heinoold G. Willy). Пат. ГДР, 9353, 18.03.55

Вибрационный эмульгатор с приводом от электродвигателя (2800 об/мин) отличается тем, что внутри пространства, образованного двумя рядами радиальных ребер, вращается ротор в виде шайбы волнообразной формы. Соответственно числу волнообразных выступов шайба имеет три отверстия, которые связываются находящиеся под давлением и разряжением противоположные стороны ротора. Шайба указанной конструкции возбуждает в вертикальном направлении колебательное движение столба жидкости, заключенного между ребрами. Число колебательных импульсов в минуту, сообщаемых вращающимся ротором смеси жидкостей, равно удвоенному произведению числа оборотов ротора на кол-во волнообразных выступов (в данном случае  $2 \times 3 \times 2800 = 16800$  имп/мин). Дальнейшее увеличение числа импульсов до ультразвуковых не приводит к увеличению производительности аппарата.

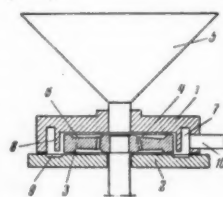
М. А.

73843 П. Гомогенизатор с распыливающим диском. Инче (Homogenisator mit Schleuderscheibe. Nncc Michel) [Aktiebolaget Strateg.]. Пат. ФРГ, 931165, 1.08.55

Патентуется усовершенствование конструкции гомогенизатора, применяемого для обработки паст, а также жидкостей с обычной и повышенной вязкостью. В плоской камере, состоящей из крышки 1 и дна 2, заключен быстро вращающийся (5000—10000 об/мин) диск 3 diam. 60 мм с зазором по торцевым поверхностям  $\leq 1,5$  мм. Верхняя и нижняя стороны диска соединены между собой наклонными каналами 4. Нижние концы каналов находятся дальше от оси диска, чем верхние. Обрабатываемые продукты, подаваемые через загрузочную воронку 5, попадают на диск и под действием центробежной силы движутся по желобкам 6 к периферии. Сброшенный с края диска материал попадает в кольцевую камеру 7, образованную наружной боковой стенкой и кольцевым выступом 8. Вследствие того, что на диске имеется ряд каналов 4, часть жидкости, движущаяся по верхней стороне диска, вприскивается под диск, и сталкиваясь с основным потоком жидкости, образует завихрения. Двигаясь в 7 по направляющим каналам 9, материал хорошо перемешивается. Продукт удаляется через выгрузной штуцер. 10.

Н. Б.

73844 П. Аппарат для непрерывной обработки жидкостей и дисперсных систем. Донохью (Apparat für



kontinuerlig behandling av en vätska och ett finfördelat ämne. Donohue W. J.). Швед. пат. 151519, 20.09.55

Предложен аппарат, состоящий из цилиндрич. корпуса, разделенного горизонтальными перегородками на три камеры: верхнюю, среднюю и нижнюю. Каждая камера имеет мешалку, насаженную на общий вертикальный вал. Камеры сообщаются между собой попеременно в центре и на периферии через отверстия в горизонтальных перегородках; движение жидкости в них направлено или к валу или от него. Камеры верхняя и нижняя, в которых жидкость движется от центра к периферии, являются смешивающими и снабжены соплами, выбрасывающими жидкость в тангенциальном направлении. Средняя камера, в которой жидкость движется от периферии к центру, является отстойной. К. Г.

**73845 П.** Способ и устройство для распределения газов в жидкостях. Вальдман, Редер, Плаут (Verfahren und Anordnung zum Verteilen von Gasen in Flüssigkeiten. Waldmann Hans Joachim, Räder Hans, Plauth Ernst). [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A. G.]. Пат. ФРГ 940649, 22.03.56

Способ отличается применением вспомогательной жидкости для предварительного смешения с газом. Полученный поток смеси газа и вспомогательной жидкости подается на смешение через кольцевую щель, плоскость которой перпендикулярна оси потока подлежащей смешению основной жидкости. В качестве вспомогательной применяется жидкость, принимающая участие в р-ции. Размер кольцевой щели выбирается таким, чтобы перепад давления между входом и выходом из щели составлял 2—5 ат. Размер щели может регулироваться при помощи установочного приспособления, выведенного за пределы аппарата, или автоматически с помощью пружинного регулятора. В. К.

**73846 П.** Высокотемпературный теплоноситель. Да-Фано (Hochtemperatur-Wärmeübertragungsmittel. Da Fano Ettore) [J. B. Pierce Foundation]. Пат. ФРГ 939863, 8.03.56

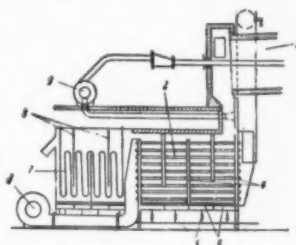
Предложен высокотемпературный теплоноситель, представляющий собой смесь тетрафеноксисилана  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4$ , тетрадифеноксисилана  $\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O})_4$  и смешанных фенил- и дифенил-производных. Смеси имеют т-ру кипения в пределах 440—510°, низкую т-ру кристаллизации и приемлемую вязкость при низких и высоких т-рах. В. К.

**73847 П.** Теплоноситель для охлаждения автомобильных двигателей. Да-Фано (Heat transfer and automotive coolant, composition. Da Fano Ettore) [John B. Pierce Foundation.]. Канад. пат. 512980, 17.05.55

Теплоноситель, устойчивый к воздействию воды, характеризуется т. кип.  $\geq 212^\circ$ , вязкостью 10—21 сст при  $-45^\circ$ , 0,71—0,87 сст при  $93^\circ$  и представляет собою смесь соединений кремния, содержащих изопропиловый и бутиловый радикалы, соответственно в соотношении  $(4 \div 10)$  к  $(12 \div 6)$ . В смесь входят следующие соединения: тетраизопропилоксисилан, триизопропилмоно-втор-бутилоксисилан, диизопропиди-втор-бутилоксисилан, моноизопропилтри-втор-бутилоксисилан и тетра-втор-бутилоксисилан. Для охлаждения автомобильных двигателей рекомендуется смесь с соотношением изопропиловых и втор-бутиловых радикалов 4:12, которая характеризуется т. кип.  $233^\circ$ , вязкостью 21 сст при  $-45^\circ$  и 1,8 сст при  $33^\circ$ . Ю. П.

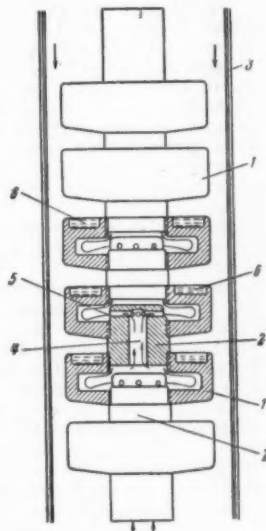
**73848 П.** Устройство для нагревания или охлаждения порошкообразных веществ (Heat-exchange processes for heating or cooling powdered materials) [Smith & Co. Aktieselskab, F. L.]. Англ. пат. 715836, 22.09.54

Порошкообразная  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выводится в горячем состоянии из барабанной обжиговой печи 1 и поступает в холодильник, образованный системой горизонтальных трубок 2, в которых движется воздух, подаваемый вентилятором 3. В межтрубном пространстве холодильника имеются вертикальные перегородки 4, удлиняющие путь охлаждаемой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая поддерживается в псевдооживленном состоянии, для чего снизу по трубкам 5 через керамич. пористые плиты 6 подается воздух. Дальнейшее охлаждение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  осуществляется в водяном холодильнике: вода протекает по змеевику 7, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  омывает змеевик, причем направление потока  $\text{Al}_2\text{O}_3$  создается перегородками 8; здесь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  также находится в псевдооживленном состоянии. Вентилятор 9 подает нагретый воздух к форсунке. Ю. П.



**73849 П.** Аппарат для охлаждения жидкостей, газов или паров, обладающих сильным коррозирующим действием (Cooling condensing of absorption apparatus for liquids, gases or vapours having a strong corrosive etching action) [Chloberag Chlor Betrieb Rheinfelden A. G.]. Англ. пат. 698966, 28.10.53

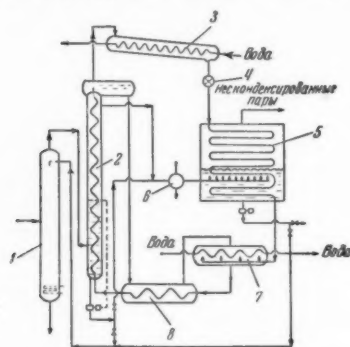
Аппарат для абсорбции жидкостей, газов или паров, обладающих сильным коррозирующим действием (напр., хлористого водорода, хлорированных органич. в-в и др.) состоит из ряда тарельчатых элементов 1, соединенных nipples 2 в башню, заключенную в оболочку 3 из некоррозирующего материала. Элементы 1 изготавливаются из графита или синтетич. пластич. материалов, содержащих графит. Внутри 1 имеются полости, по которым снизу вверх протекает охлаждающая жидкость, а 2 снабжены центральным каналом 4 и радиальными отверстиями 5, по которым эта жидкость перетекает из одного 1 в следующий. Абсорбирующая жидкость течет тонкой пленкой по колонне, собираясь и распределяясь каналами 6; абсорбируемое в-во перемещается снизу вверх или сверху вниз вдоль 3. А. Р.



**73850 П.** Конденсационная система с абсорбционной холодильной установкой. Скуайр (Absorption-cooled vapor condenser system. Squier Frank D.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2726519, 13.12.55

Способ интенсификации процесса частичной конденсации смеси паров углеводородов отличается применением абсорбционной холодильной установки. Парообразный дистиллат ректификационной колонны 1, представляющий собою смесь углеводородов, направляется в генератор 2 абсорбционной холодильной установки, где происходит частичная конденсация паров; выделяющееся при этом тепло используется для кипячения бо-

готового р-ра в 2. Пары хладагента из 2 поступают в конденсатор 3, охлаждаемый водой; жидкий хладагент через регулирующий вентиль 4 направляется в



испаритель 5, выполняющий роль конечного конденсатора для углеводородных паров, которые перед этим проходят конденсатор 6, охлаждаемый водой. Пары хладагента из испарителя 5 поступают в абсорбер 7, где происходит насыщение бедного р-ра; богатый р-р из 7 через теплообменник 8 возвращается в 2. Часть конденсата направляется в качестве флегмы в 1. Ю.П. 73851 П. Система отогрева горячим газом. Тутман (Hot gas defrosting system. Toothman Earl) [Edward A. Danforth]. Пат. США 2729950, 10.01.56

Патентуется система отогрева испарителя (И) холодильной установки для удаления образующейся на его поверхности наледи; горячий сжатый хладагент периодически направляется в И, где происходит конденсация паров хладагента, а выделяющееся тепло расплавляет отложения льда и снега. Жидкий хладагент из И поступает в промежуточный испаритель-теплообменник, куда направляется также часть горячего газа из компрессора для испарения образовавшейся жидкости. Описана автоматически действующая переключающая система. Ю. П.

73852 П. Выпарные установки (Evaporating and distilling plants) [G. and J. Weir Ltd]. Австрал. пат. 167024, 1.03.56

Для предупреждения отложений  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при выпаривании морской воды вводят ионы Fe. С этой целью предлагается сочетать выпарную установку с электролизной ячейкой, состоящей из 2 частей: анодной с железным анодом и катодной, разделенных между собой пористой перегородкой. Электролитом является морская вода. Анодная часть электролизера соединена трубопроводом с резервуаром, в котором находится морская вода, подлежащая выпариванию; это обеспечивает проникновение ионов Fe в резервуар с морской водой. Ю. П.

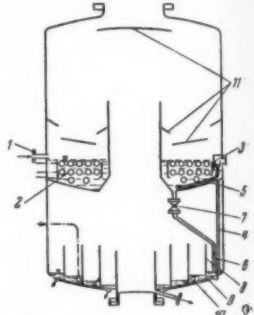
73853 П. Дистилляция. Норман (Distillation. Norman W. S.). Австрал. пат. 166792, 23.02.56

Способ фракционированной дистилляции жидкостей (Ж) или контактирования газов и Ж отличается тем, что взаимодействие фаз происходит при распылении Ж, которая затем отделяется под действием центробежных сил. Распыление Ж достигается при прохождении газа с большой скоростью в направлении, перпендикулярном движению Ж, которая вводится в контактную зону по коллектору, размещенному в газовом потоке. Ю. П.

73854 П. Аппарат для непрерывной дистилляции высококипящих жидкостей. Шобер (Destillationsblase zur kontinuierlichen Destillation hochsiedender Flüssigkeiten. Schober Karl). Пат. ФРГ 925603, 24.03.55

Исходная смесь через штуцер 1 подается на тарелку (1-я ступень испарения), над которой размещена грею-

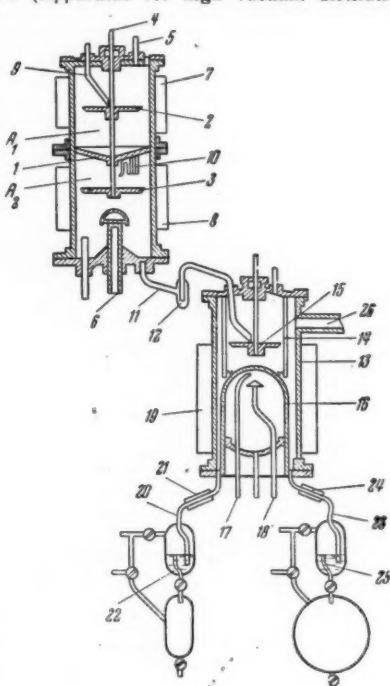
щая поверхность 2. Жидкость, находящаяся на тарелке, подвергается предварительному концентрированию и с помощью направляющих перегородок 3, труб 4, 5 или трубы 6 с краном 7 подается во 2-ю ступень испарения, расположенную у дна аппарата. Перегородка 8, установленная на дне, образует канал, в котором подвергается дистилляции жидкость распределяется в виде тонкого слоя. Нагревание во 2-й ступени осуществляется при помощи греющей рубашки 9 и змеевиков 10. В паровом пространстве аппарата устанавливаются отражательные щиты 11, для сепарации уносимой с парами жидкости. В. К.



73855 П. Способ и устройство для дистилляции и конденсации. Хунники (Verfahren und Vorrichtung zur Destillation und Kondensation. Hunnikin Cyril) [The A. P. V. Co. Ltd]. Пат. ФРГ 939988, 8.03.56

Способ эксплуатации ректификационных установок, куб которых обогревается парообразным теплоносителем, отличается тем, что конденсат пара теплоносителя, отводимый из греющей камеры куба, используется для нагревания исходной смеси, а также как хладагент для отвода тепла в дефлегматоре. Последнее осуществляется путем испарения конденсата в дефлегматоре при давлении более низком, чем давление в греющей камере куба. В. К.

73856 П. Аппарат для высоковакуумной дистилляции. Мате (Apparatus for high vacuum distillation. Ma-





tet J.), [Alimentation Equilibree]. Англ. пат. 719563, 1.12.54

Аппарат состоит из двух основных частей: дегазатора (ДГ) и дистиллятора (ДС). Цилиндрич. ДГ перегородкой 1 разделен на две камеры  $A_1$  и  $A_2$ , в которых вращаются диски 2 и 3, укрепленные на валу 4. ДГ трубками 5 и 6 соединяется с системой откачки и имеет греющие рубашки 7 и 8, поддерживающие в камере  $A_2$  т-ру, более высокую, чем в камере  $A_1$ . В камере  $A_1$  создается вакуум  $\sim 10^{-1}$  мм рт. ст., а в  $A_2 \sim 10^{-2}$  мм рт. ст. Жидкость, подлежащая дистилляции, поступает по трубе 9 на 2, разбрызгивается на стенки  $A_1$  и тонкой пленкой стекает на 1. Через гидравлич. затвор 10 жидкость стекает на 3, вновь разбрызгивается и частично испаряется. Жидкость, лишенная газа, собирающаяся на дне  $A_2$ , по трубе 11 через гидравлич. затвор 12 самотеком переходит в ДС. Дистиллятор состоит из цилиндрич. камеры 13, в верхней части которой смонтирован внутренний цилиндр 14 и вращающийся вал с диском 15; ДС откачивается по трубе 26. В нижней части ДС имеется сферич. испаритель 16, обогреваемый теплоносителем, который подается и отводится по трубкам 17 и 18. В днище ДС смонтировано устройство для раздельного отбора жидкостей, стекающих по 16 и внутренней поверхности 13. Внешняя поверхность 13 охлаждается водой, циркулирующей в рубашке 19. Поступающая в ДС жидкость попадает на 15, разбрызгивается им и по внутренней поверхности 14 равномерно в виде тонкой пленки стекает на 16. Образующиеся при этом пары конденсируются, собираются на днище ДС и конденсат по трубе 20, охлаждаемой холодильником 21, стекает в сборник конденсата 22. Остаток стекает в другой коллектор на днище ДС и по трубке 23, снабженной холодильником 24, отводится в сборник остатка 25.

А. Р.

73857 П. Ректификационная колонна. Адольфи, Флейшер, Зибенейхер, Петерс (Destillationskolonne. Adolphi Günter, Fleischer Rudi, Siebeneicher Max, Peters Willy). Пат. ГДР 10094, 19.07.55

Патентуется конструкция ректификационной колонны, в которой контакт между жидкостью и паром осуществляется на вертикальных поверхностях, находящихся внутри колонны. Эти поверхности, изготовляемые из листового металла или неметаллич. материалов (пластмасс, керамики, дерева), помещаются на определенных расстояниях друг от друга и собираются в виде пакетов. Последние устанавливаются так, чтобы пластины соседних пакетов находились под углом друг к другу. Между пакетами устанавливаются прилегающие к корпусу кольца, предотвращающие отеснение жидкости к стенкам колонны.

В. К.

73858 П. Колпачки для массообменных устройств. Хальтмейер (Glocke für Austauschrichtungen. Haltmeier Alfred) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 933623, 29.09.55

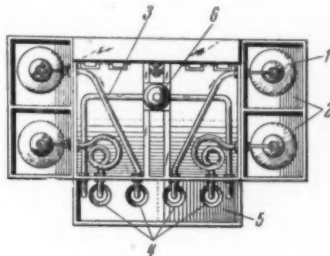
Патентуется конструкция колпачков, обеспечивающих уменьшение уноса жидкости и возможность работы при больших скоростях пара. Конструкция колпачка 1 отличается тем, что на его наружной поверхности устанавливаются спиральные ребра 2, наклоненные к плоскости тарелки под углом  $15-30^\circ$ . За счет движения пара по спиральным каналам между ребрами жидкость приводится во вращательное движение. Капли жидкости, уносимые паром, сепари-

руются за счет центробежной силы в пространстве, ограниченном направляющим цилиндром 3, между нижней кромкой которого и плоскостью тарелки имеется небольшая щель. Сверху 3 имеет крышку 4 с центральным отверстием.

В. К.

73859 П. Аппарат для исследования дистилляции. Лолер. (Distillation test apparatus. Lawler Paul, Jr). Пат. США 2718493, 20.09.55

Дистилляционный аппарат состоит из нескольких колб 1, помещенных в отдельные отсеки кожуха 2. Трубки



3 для отвода паров проходят через стенки кожуха и присоединяются к конденсаторам 4, погруженным в охлаждающую ванну 5. Из конденсаторов дистиллат стекает в сборник. Установка снабжена циркуляционным насосом 6; всасывающая и нагнетательная трубы насоса опущены в сборник и проходят через 5.

В. К.

73860 П. Процесс и аппаратура для непрерывной экстракции жидкостей из твердых материалов с помощью растворителя. Смет (Process and apparatus for the continuous extraction of liquids from solid materials with the aid of a solvent. Smet Jean A., de), Канад. пат. 511191, 22.03.55

Предлагается метод и аппарат для экстракции жидкостей из размельченных твердых в-в, подаваемых из бункера на транспортер; р-ритель из разбрызгивателя подается на слой движущего в-ва. Под транспортером расположены сборники для р-ра. Скорость движения транспортера и кол-во подаваемого р-рителя регулируются автоматически в зависимости от кол-ва поступающего измельченного материала.

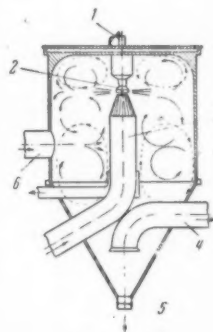
К. С.

73861 П. Метод и аппаратура для сушки. Нюрор (Methods and apparatuses for drying. Nyrop Johan E.). Канад. пат. 513229, 31.05.55

Предлагается конструкция камеры для сушки распыленных в-в, в которую р-р подается по трубе 1 через распылительное устройство 2. Газ подается по трубе 3 и, перемешиваясь с каплями жидкости, распределяет их по всему пространству камеры и создает вихревые токи, способствующие эффективному испарению капель. Газ и пар удаляются по трубе 4, а сухой продукт — по трубе 5. Для лучшего перемешивания и усиления турбулентности при движении капель жидкости и газа в камере туда подается еще один поток газа по трубе 6, размещенной по касательной к корпусу камеры.

А. Р.

73862 П. Аппарат для концентрирования жидкостей, образующих трудноудаляемые осадки (Apparatus for the concentration of liquids which when concentrated



contain sticky or incrusting sediments) [Industrial & Financial Association. Inc.] Англ. пат. 719568, 1.12.54 Концентрируемая жидкость (Ж), образующая липкие осадки или накипь, равномерно распределяется с помощью вращающейся трубы по поверхности сита, размещенного в башне. Ж. проходит сквозь сито и в виде капель оседает в нижнюю часть башни, откуда она удаляется по спец. каналу и частично направляется на рециркуляцию. Противотоком к каплям Ж поднимаются горячие газы, извлекающие воду из Ж. Газы проходят сквозь сито и удаляются по трубе в верхней части башни. А. Р.

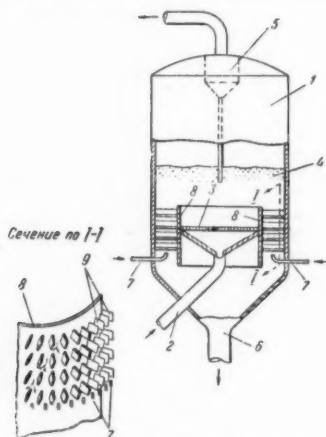
**73863 П.** Устройство для проведения экзотермических каталитических газовых реакций. Йохансен (Vorrichtung zur Durchführung exothermer katalytischer Gasreaktionen. Johannsen Adolf) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 940977, 29.03.56

Предложен аппарат для проведения газовых р-ций, основанный на применении чередующихся зон р-ции и теплообмена, отличающийся тем, что по оси корпуса аппарата помещаются трубчатые теплообменники (Т), а изолированные друг от друга зоны р-ции располагаются в кольцевом пространстве между корпусом и Т. Исходная газовая смесь проходит по трубкам Т и, нагреваясь за счет теплообмена с газовой смесью, прошедшей через катализатор, отводит тепло р-ции. Выходящий из трубок последнего Т газ направляется через слой катализатора. В. К.

**73864 П.** Осуществление контакта между газами и твердыми частицами. Фриц (Procédé et appareil pour améliorer la distribution des gaz dans des tours a coupelles de barbotage. Fritz Robert J.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1046409, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 5620 (нем.)]

Навстречу восходящему потоку газов движется завихренный поток твердых частиц. Контактное взаимодействие осуществляется в ряде расположенных друг над другом камер. Эти камеры отделены одна от другой посредством колпачковых тарелок и сообщаются между собой соединительными трубками. Н. Б.

**73865 П.** Устройство для отгонки летучих веществ из псевдооживленных гранулированных твердых частиц. Николсон (Stripper for fluidized contact solids. Nicholson Edward W. S.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2724686, 22.11.55



В вертикальный цилиндрич. реактор 1 вводится по трубе 2 через распределитель 3 смесь углеводородов, которая подвергается крекингу на гранулированном катализаторе (К) 4, находящемся в псевдооживленном со-

стоянии. Т-ра в 1 равна 425—600°, давление до 1,75 ати; размер частиц К  $\leq 0,3$  мм. Продукты крекинга выводятся из 1 через сепаратор-циклон 5. С течением времени на поверхности частиц К образуются отложения углеродистых соединений, понижающих активность его. Периодически К выводится по линии 6 для регенерации, которой должна предшествовать эффективная отгонка летучих в-в, удерживаемых частицами К. Эта операция производится в самом реакторе, для чего через сопла 7 подается водяной пар или инертный газ (напр., N<sub>2</sub>); частицы К, двигаясь вниз к штуцеру 6, обрабатываются паром или газом, которые удаляют из частиц летучие в-ва. На наружной поверхности цилиндра 8, ограничивающего распределитель 3, устанавливаются направляющие перегородки 9, расположенные в несколько рядов по всей окружности цилиндра 8; каждая из перегородок 9 наклонена под одинаковым углом к горизонту, составляющим 30—60°. Аналогичные перегородки устанавливаются на той части внутренней поверхности 1, которая расположена напротив цилиндра 8. Система перегородок обуславливает движение по спирали частиц К в кольцевом пространстве над соплами 7. Этим достигается увеличение времени контакта частиц с паром или газом, улучшаются условия отгонки летучих в-в и исключается опасность плохой отгонки для некоторой доли К при забивке одного или даже нескольких сопел 7. Приведены конструктивные варианты и детали, а также данные, характеризующие влияние забивки части сопел на результаты отгонки. Ю. П.

См. также: Процессы: гидродинамич. 72644, 72645, 73341, 73364, 73373, 73374, 71390; тепловые 73392; механич. 72617; массоперенос 72629, 72753, 72756, 72763, 72776, 72992, 73030, 73207, 73208, 73241, 73311, 73340, 73414, 73513, 73669, 71331, 71332, 71335, 71343, 71889, 72204, 73899. Реакционные аппараты 72641, 72680, 72750. Гибкие трубы 73170

## КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

**73866.** Лучшее использование производственных приборов. Вальтер (Better use of industrial instruments. Walter Leo), Indian Pulp and Paper, 1956, 10, № 10, 486—489 (англ.)

Краткий обзор и рекомендации по применению современных приборов контроля и регулирования производственных процессов. И. И.

**73867.** Пневматические приборы управления. Кретцшмер (Pneumatische Steuergeräte. Kretzschmer F.), Regelungstechnik, 1956, 4, № 5, 123—126 (нем.; рез. англ.)

Разбираются назначение и принцип действия различных составных частей пневматич. управляющих и регулирующих устройств (телепередачников, задатчиков, переключателей, преобразователей измеряемой величины, приемных приборов). М. Л.

**73868.** Измерение газов — основа рентабельности. Измерительная техника при промышленном использовании газа. Лоске (Gasmessungen — Grundlage der Wirtschaftlichkeit. Die Meßtechnik bei der industriellen Gasverwendung. Loske Karlheinz), Handelsblatt, 1956, 11, № 50, Techn. Linie, 9, № 7, 13, Handelsblatt GmbH, Düsseldorf (нем.)

Описываются принципы действия различных теплотехнич. приборов, предназначенных для измерения и регулирования расхода, плотности, влажности, калорийности и состава коксового газа. М. Л.

**73869.** Применение радиоактивных изотопов для контроля технологических процессов. Иордан Г. Г., Бродский В. Б., Сотсков Б. С. В сб.: Применение

ние изотопов в технике, биологии и сельском хозяйстве. М., Изд-во АН СССР, 1955, 118—133

**73870. Регулятор уровня жидкости с индуктивной передачей для холодильных установок.** Гребнер (Flüssigkeits stand—Regelung mit induktiver Übertragung für Kühlanlagen. Gräbner E.), Technik, 1956, 11, № 5, 389—390 (нем.)

Описан двухпозиционный поплавковый регулятор уровня с индукционной передачей, в котором реле, управляющее электромагнитным клапаном подачи воды, включено через трансформатор последовательно с обмоткой индукционного датчика. Колебания питающего напряжения на  $\pm 10\%$  не влияют на работу регулятора. Для указания положения уровня параллельно обмотке реле включают вольтметр. И. И.

**73871. Прибор с непосредственным отсчетом для измерения малых перемещений.** Корнер, Хант (A direct reading instrument for the measurement of small displacements. Corner W. D., Hunt G. H.), J. Scient. Instrum., 1954, 31, № 12, 445—447 (англ.)

Для измерения магнитострикционных малых кристаллов никеля разработан емкостной микрометр для максимум перемещений  $\leq 10^{-5}$  мм и с точностью измерения 1%. Датчиком прибора служит дифференциальный конденсатор, средняя подвижная пластина которого связывается с точкой, перемещение которой необходимо измерять. Зазор между пластинами датчика составляет 0,1 мм, а емкость каждой из его половин 150 пф. Датчик составляет два плеча емкостного моста, 2 других плеча которого составлены из переменных конденсаторов по 1000 пф. Мост питается от генератора напряжением 100 в с частотой 10 кГц. При этом напряжение на выходе моста достигает 500 в/мм. Измерение этого напряжения производится катодным вольтметром с входным сопротивлением 3,3 Мом в коэф. усиления от 30 до 120. Вторичным прибором служит вольтметр со шкалой 12 в. Для магнитной и статич. экранировки датчик и мост помещены в коробки из мюметалла. Питание генератора и вольтметра производится от сети через стабилизаторы, поддерживавшие напряжение с точностью до 0,2%. Дрейф прибора не превышал  $10^{-6}$  мм/мин, а отклонения от нелинейности калибровочной кривой 1%. Описана конструкция датчика с указанием материалов, посредством которых достигнута малая зависимость от изменений т-ры. И. И.

**73872. Указатель линейной скорости питателей.** Дундович (Linear-feed-rate indicator uses magnetic drum. Dundovic J. F.), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 4, 708—709 (англ.)

Для измерения линейной скорости перемещения гидравлич. питателей разработан прибор, в котором использован принцип магнитофона. Датчиком прибора служит барабан, на обод которого записано напряжение переменного тока. Через фрикционный валик барабан связывается с исследуемым питателем. В связанной с барабаном магнитофонной головке индуктируется сигнал, частота которого пропорциональна скорости перемещения питателя. Вторичным прибором служит частотомер, градуированный в единицах скорости перемещения. Для проверки калибровки прибора предусмотрено на кнопка, при нажатии которой на выход вторичного прибора подается сигнал 120 Гц (от сети переменного тока). Прибор выпускается со шкалами от 0—125 до 0—2500 мм/мин. И. И.

**73873. Измерение напряжений в конструкциях сверхвысоких давлений.** Мицкевич (Experimental stress analysis in superpressure design. Mickevicz E. J.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 854—860 (англ.)

Описаны три метода, пригодные для исследований напряжений, и указаны области их предпочтительного применения. 1-й метод оптич. (фотоэластичный) заклю-

чается в том, что изготавливается модель конструкции из спец. прозрачного материала. Модель нагружается соответствующей нагрузкой и просматривается в поляризованном свете. По интерференционным картинкам судят о распределении напряжений в модели. По 2-му методу на поверхность детали наносят спец. лак, который под действием напряжений дает трещины, по конфигурации и расположению которых можно определять величину и направление напряжений. 3-й метод — использование проволочных тензометров, наклеиваемых на исследуемую поверхность. Библ. 56 назв. И. И.

**73874. Чувствительный миниатюрный датчик давления.** Редшоу (A sensitive miniature pressure cell. Redshaw S. C.), J. Scient. Instrum., 1954, 31, № 12, 467—469 (англ.)

Описан датчик (Д) для измерения давлений в почве. Д состоит из двух металлич. дисков, разделенных кольцом из пластмассы. На внутренних поверхностях этих дисков нанесены розетки тензометров сопротивления. В Д помещен мост из четырех тензометров. Д рассчитан на давление до  $7 \text{ кг/см}^2$  и в этом диапазоне имеют линейную характеристику без гистерезиса. Выходное напряжение моста составляет 0,25 мв на  $0,07 \text{ кг/см}^2$  на 1 в питающего напряжения. Д пригоден для статич. и динамич. измерений. И. И.

**73875. Микроанометр ЛТА-3.** Шемякин С. Н., Святков С. Н., Тр. Всес. заоч. лесотехн. ин-та, 1955, № 1, 73—76

Описываются конструкция и принцип действия микроанометра типа ЛТА-3, предназначенного для измерения давления как при нагнетательном, так и при всасывающем режимах воздушного потока. Прибор представляет сочетание трех обычных микроанометров. Он имеет три самостоятельных резервуара для жидкости, выполненные в литой станине из силумина, и соответственно три капиллярные, стеклянные, наклонные трубки. Одна капиллярная трубка служит для измерения относительного полного давления, 2-я для измерения относительного пьезометрич. давления и 3-я для измерения скоростного напора. Наклон капиллярных трубок фиксируется в пяти положениях, при синусах углов наклона 0,2; 0,3; 0,5; 0,8 и 1,0. Рабочая длина трубок составляет 300 мм. М. Л.

**73876. Измерение расхода с помощью диафрагмы.** Джуля (Măsurarea debitelor cu ajutorul diafragmei. Giulea A.), Rev. chim., 1956, 7, № 2, 94—98 (рум.; рез. русс., нем.)

Описаны конструкции, области применения и способы монтажа диафрагм. З. Х.

**73877. Основы и практика применения расходомеров с диафрагмой.** Нолт (Principles and practice of orifice metering. Nolte Claude B.), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 4, 716—721 (англ.)

Для получения высокой точности измерения расхода при помощи диафрагм необходимо учитывать влияние следующих факторов: 1) жидкости над ртутью дифманометра; 2) плотности газа; 3) приведения к стандартным условиям; 4) вязкости; 5) длин прямых участков до и после диафрагмы; 6) правильной установки дифманометра; 7) точек отбора давления от диафрагмы; 8) парообразования; 9) отложения грязи. При высоких давлениях ( $200\text{—}300 \text{ кг/см}^2$ ) влага может осесть из газа в виде твердого осадка (иней), забивающего колена и вентиля импульсных линий, что может нарушить правильность показаний прибора. Во избежание этого рекомендуется подогревать импульсные трубки до т-ры выше  $25^\circ$ . Даются рекомендации по эксплуатации приборов для обеспечения максим. точности измерения. При соблюдении указанных выше условий точность измерения достигает  $\pm 1\%$ , однако в нормальных производственных условиях точность бывает 1,5—3%. И. И.



73878. Прибор для измерения расхода.— (Un appareil de mesure de débit: l'aréamètre.—), Mesures et contrôle industr., 1956, 21, № 227, 259—262 (франц.)

Описание конструкций расходомеров постоянного перепада с пневматич. и индукционной передачами показаний и с пневматич. регулирующей приставкой. З. Х.

73879. Эксплуатация ртутных дифманометров. Уэлш (Maintenance of mercury-type meters. Welch Frank D.), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 3, 515—517 (англ.)

73880. Дистанционное управление регулятором расхода. Бальдассини (Comando a distanza di regolatori di portata. Baldassini Luciano), Misure e regolaz., 1955, 3, № 6, 251—252 (итал.)

Приведена схема пневматич. регулятора расхода газа, контрольный индекс (задатчик) которого перемещается управляемым дистанционно электродвигателем.

А. Н.

73881. Отсасывающая термopapa для измерения температуры до 2000°. Фуре (Sondes refroidies à aspiration sonore, pour la mesure des températures jusqu'à 2000° C. Fouré C.), Rech. aéronaut., 1956, № 50, 26 (франц.)

Через горячий спай со звуковой скоростью просасывается газ, т-ра которого измеряется. Арматура термopapы охлаждается водой. После достижения звуковой скорости т-ра спая не зависит от расхода газа и охлаждающей воды. Необходима индивидуальная градуировка. З. Х.

73882. Ошибки измерения температуры, обусловленные оттоком тепла по арматуре измерительных приборов. Алтынбаева С. С., Техн. информ. по результатам н.-и. работ Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 38, 13—20

Предлагается новый метод вычисления ошибок измерения т-ры, обусловленных неравенством т-ры теплоприемника и среды, а также нагревом головки термopapы. Приводится решение простейшей задачи, когда термометр находится в двух средах с различными т-рами и коэфф. теплоотдачи. Решение получается достаточно точное для термopap карандашного типа, спай которых вварен в дно защитной оболочки. Для тех случаев, когда между рабочим спаем и защитной оболочкой находится изолирующий фарфоровый колпачок и имеется воздушный зазор, полученное решение приблизительно определяет величину ошибки измерения т-ры, обусловленной оттоком тепла. Приводятся численные примеры. М. Л.

73883. Определение влажности атмосферы в шахтах. Вейтен (Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Grubenwettern. Weuthen Paul), Schlägel und Eisen, 1956, № 5, 292—299 (нем.)

Рассмотрены различные методы определения относительной или абс. влажности воздуха, в том числе абсорбционные (с измерением изменений веса, объема или давления), по т-ре точки росы, испарительные, психрометрич., гигрометрич. и диффузионные. Для спорадич. измерений в шахтах применяется главным образом психрометр Асмана. Для непрерывной дегазации влажности применяются различные психрографы и гидрографы. Для этих же целей может быть применен прибор с гигроскопич. солью (LiCl). Однако требования взрывобезопасности заставляют избегать применения приборов, требующих питания от электросети. Библ. 12 назв. И. И.

73884. Спектроколориметр с интерференционным фильтром. Ланг (Spectro-colorimètre à filtre interférentiel. Lange B.), Mesures et contrôle industr., 1956, 21, № 227, 286—287 (франц.)

Фотоколориметр для быстрого снятия кривых поглощения тел в области 400—700 м.м. З. Х.

73885. Магнитно-механический газоанализатор на кислород с применением вспомогательного газа. Кундт

(Magneto-mechanische Sauerstoffanalyse mit Benutzung eines Tilfgases. Kundt W.), Regelungstechnik, 1956, 4, № 5, 117—123 (нем.)

Большинство применяемых для анализа кислорода приборов, основанных на использовании парамагнитных свойств  $O_2$ , работает по принципу термомангнитной конвекции. Основным недостатком этого принципа является зависимость показаний прибора от физ. свойств (плотности, теплоемкости, теплопроводности) балластных газов измеряемой газовой смеси. Описываются принцип действия и результаты испытаний нового прибора, свободного от указанных выше недостатков и работающего на принципе механ. вытеснения одного газа другим в магнитном поле. Датчик прибора состоит из магнитной системы с полюсными наконечниками и ложных наконечников, помещенных в камеру, через которую газодувкой продувается исследуемый газ. Через отверстия в зазоры (0,2—0,3 мм) между наконечниками продувается второй газодувкой сравнительный газ (с известной конц-ией  $O_2$ ). На линиях сравнительного газа установлены дроссели. В результате разности магнитных восприимчивостей газов получается разность давления между линиями, присоединенными к обоим наконечникам, измеряемая дифманометром. Ввиду малого магнитного зазора чувствительность этого прибора значительно выше, чем у термомангнитных (на 2 порядка), и достигает 2—3 мм вод. ст. на 1%  $O_2$ . Шкала прибора линейна от 0 до 100%  $O_2$ . Показания прибора зависят только от магнитных свойств газов и не зависят от других физ. свойств. Изменения расходов исследуемого и сравнительного газов в некотором диапазоне не влияют на показания прибора, и поэтому достаточно стабилизация расхода посредством маностатов. Для измерения перепада давлений, получаемого от датчика, разработан спец. двоянный колокольный дифманометр — преобразователь с силовой компенсацией, при помощи которого можно получать давление сжатого воздуха до 50 мм вод. ст. на 1%  $O_2$  и применять в качестве вторичного прибора обычные кольцевые весы. Большое быстродействие прибора позволяет применять его для целей регулирования конц-ии  $O_2$ . Библ. 11 назв. И. И.

73886. Повышение рентабельности с помощью модернизации техники измерения величины pH. Требге (Steigerung der Rentabilität durch Modernisierung der pH — Meßtechnik. Trebge Eckart), Chem. Technik, 1956, 8, № 3, 163 (нем.)

Рассматриваются пути развития и области применения метода измерения величины pH. М. Л.

73887. Прибор для определения истинной объемной доли пара в паро-водяной смеси при движении смеси по горизонтальным трубам. Волков А. А., Сб. статей науч. студ. о-ва. Моск. энерг. ин-т, 1955, № 8, 50—57

Описываются принцип действия, конструкция и наладка прибора для измерения истинной доли сечения, занятого паром, при движении паро-водяной смеси по горизонтальным трубопроводам. Метод измерения основан на различии в диэлектрич. проницаемости воды и пара. Хотя прибор сделан для исследования свойств паро-водяной смеси, но может быть использован для исследования других жидкостей и их паров, если жидкость обладает малой электропроводностью. М. Л.

73888. Новый автоматический дозатор с фотоэлектрической системой управления. Огневич В. А., Титов М. А., Механиз. стр-ва, 1956, № 5, 6—11

Приводится описание дозатора (Д) с фотоэлектрич. системой автоматики для механизированных бетонных з-дов с бетономешалками емк. 425, 1200 и 2400 л, разработанного в 1955 г. ВНИИСтройдормашем. Новый Д состоит из электромагнитного питателя, циферблатного указателя, на котором смонтирован флажок с фо-

топриставкой, весового бункера (мерника) и пульта управления. Исследования нового Д производились на спец. стенде, на песке и щебне с крупностью фракций 5—20 и 80—150 мм. Д обеспечивал быстрое и точное дозирование порций весом до 1200 кг материала. Продолжительность цикла взвешивания материалов в Д не превышает 17 сек., а абс. величина погрешности в весе сокращается с уменьшением крупности зерен материала и в одной навеске не превышает  $\pm 10$  кг. М. Л.

**73889. Основные типы клапанов и их характеристики.** Бирд (Basic valve types and flow characteristics. Beard C. S.), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 3, 490—502 (англ.)

Обзор регулирующих органов (вентилей, кранов, задвижек) для управления потоком жидкости или газа с приведением характеристик зависимости расхода от хода штока. Приведены описания клапанов для агрессивных сред, для сред со взвешенными частицами и клапанов с малым завихрением потока, для уменьшения эрозии.

**73890. О принципе действия автоматических компрессорных клапанов.** Лоренцен (Über die Wirkungsweise automatischer Verdichterventile. Lorentzen G.), Kältetechnik, 1956, 8, № 5, 165—168 (нем.)

Рассматриваются вопросы, связанные с конструкцией, расчетом, исследованием и выбором автоматич. компрессорных клапанов. Отмечается отсутствие удовлетворительной теории для расчета движения и режима клапанов быстродействующих поршневых компрессоров. Описывается конструкция электронной установки для записи движения пластинчатых клапанов быстродействующих поршневых компрессоров. Установка позволяет снимать такие параметры, как давление в цилиндре, перепад давления на клапане, давление за выпускным клапаном.

**73891. Автоматические регуляторы процессов.** Поллард (Automatic process controllers. Pollard Alan), Petroleum, 1953, 16, № 3, 63—67, 77 (англ.)

Описываемые схемы трех пневматич. и одного электронного регуляторов разработаны и освоены английской пром-стью после 1945 г. Один из них регулятор Tri-Act фирмы Short and Mason Ltd. существенно отличается от обычных типов и имеет трехступенчатый диапазон дросселирования, настраиваемый до 5000%. Сильфонные узлы заменены мембранами при полном отсутствии передаточных рычагов, за исключением штоков мембранных узлов. На регулятор подается сжатый воздух под давлениями, пропорциональными измеряемой величине и ее заданному значению. Особенностью регулятора является осуществление изотермного устройства на последней ступени обратной связи, в котором время изотерма устанавливается игольчатым вентилем. Это обеспечивает более стабильную работу регулятора во время пусковых операций. Время предвращения регулятора и диапазон дросселирования устанавливаются также при помощи игольчатых вентилей. Разработанная модификация этого регулятора без действия по производной имеет один вентиль настройки, который, увеличивая время изотерма, одновременно увеличивает диапазон дросселирования.

**73892. Электрогидравлические регуляторы дуговых печей.** Эдемский В. М., Сб. статей науч. студ. о-ва. Моск. энрг. ин-т, 1955, № 8, 196—202

Автором показано, что применение гидравлич. привода перемещения электродов электродуговых печей позволяет при использовании одного и того же автоматич. регулятора получить более совершенное регулирование. Сообщается о разработанном автором варианте электрогидравлич. регулятора с магнитными усилителями. В авторегуляторе нет ни одной движущейся части, он не боится сотрясений, загрязнения, износа, перегрузок, искрений, не требует никакого ухода.

**73893. Автоматическое регулирование дистилляционных колонн.** Бродхерст (Some aspects of the automatic control of distillation columns. Broadhurst J. W.), Trans. Soc. Instrum. Technol., 1956, 8, № 1, 1—11 (англ.)

Приведены 4 типовые схемы автоматич. регулирования дистилляции. Простейшая схема включает 2 регулятора соотношения расходов и 1 регулятор уровня. Более качественное регулирование получается путем применения регуляторов т-ры или разности т-р в двух точках колонны. Необходимо также стабилизировать подачу сырья в колонну и давление в ней.

**73894. Автоматизация добычи нефти и природного газа.** Винклер (Automatisierung im Erdöl- und Erdgasförderbetrieb. Winkler O.), Erdöl-Z., Bohr- und Fördertechn., 1955, 71, № 10, 161—171 (нем.)

Приводятся схемы автоматизации отделения воды от газа, осушки газа гликолем, разделения нефти, воды и газа, а также дистанционного управления распределением и смешением газов. Из новых приборов и регуляторов, применяемых в нефтяной пром-сти, необходимо отметить следующие: а) измеритель влажности газов по электропроводности LiCl, пригодный для измерения влажности газов с т-рой точки росы до 160°; б) компенсационный электрич. датчик фирмы Askania для преобразования показаний расходомера — дифманометра в электрич. ток, пропорциональный квадрату корню из перепада давления, т. е. расходу; в) малоинерционный электромоторный исполнительный механизм фирмы Schorpe und Faeser мощностью в несколько сот Вт, допускающий полное торможение без чрезмерного разогрева мотора и позволяющий реверсировать мотор в течение нескольких миллисекунд.

**73895. Автоматизация процесса отделки пряжи нитей.** Форман (Process control is put to work by Coats and Clark at Toccoa Fourman Don), Text. Bull., 1956, 82, № 3, 95—97 (англ.)

В 1954 г. пущена новая, крупнейшая в США ф-ка фирмы Coats and Clark по отделке (мерсеризации) нитей и пряжи с автоматич. регулированием основных производственных процессов и кондиционированием воздуха. Автоматизация выполнена приборами и регуляторами фирмы Minneapolis-Honeywell Regulator Co. В процессе мерсеризации автоматически регулируется т-ра воды и р-ров, а также конц-ия каустика. Последняя регулируется путем добавки крепкого каустика (43%) по показаниям пьезометрич. плотнoмера, в котором используется в качестве сравнительного р-ра этилен-гликоль. Кроме этого, регулируется скорость транспортировки пряжи, чем достигается определенное ее натяжение. В результате постоянства указанных параметров получается нить высокой прочности и блеска. Сушка пряжи производится под контролем автоматич. регуляторов т-ры, управляющих подачей пара в сушилки. Задатчики этих регуляторов, в последних двух зонах, переставляются автоматически по показаниям измерителя влажности, вследствие чего влажность пряжи поддерживается в узких пределах. Около 75% потребляемого каустика экономится регенерацией. В установке регенерации установлены 3 электронных прибора, измеряющих электропроводность воды и отключающих эту установку при попадании каустика в воду. Спец. установка кондиционирования воздуха поддерживает в лаборатории постоянными т-ру и влажность.

**73896 П. Аппарат для измерения температуры.** Лам, Адамс (Temperature measuring apparatus. Lamb Anthony H., Adams Earl F.), Weston Electric Instrument Corp., Канад. пат. 511914, 12.04.55

Патентуется чувствительный элемент для определения средней т-ры жидкости на определенных уровнях, состоящий из трубчатого корпуса, в котором смонтирова-

ны спиральные термосопротивления различной длины, но равных омич. сопротивлений, опускаемого в резервуар с измеряемой жидкостью. Нижние концы спиралей термосопротивлений соединены вместе, а верхние концы подведены к выводам головки корпуса для присоединения к общему измерительному прибору через переключатель.

**73897 П. Методы и аппаратура регулирования смешения газов.** Шмидт, Уорнер (Gas mixing control methods and apparatus. Schmidt Edwin X., Warner Charles W.). Пат. США, 2719080, 27.09.55

Патентуется метод и аппаратура регулирования смешения двух горючих газов — основного и вспомогательного — для достижения заданной величины теплоотворной способности. Схема предусматривает применение регулирующего калориметра, управляющего подачей вспомогательного газа. Принятая система регулирования является гидравлич. со струйными регуляторами и поршневыми исполнительными механизмами. А. Л.

**72898 П. Смесительный клапан постоянного расхода.** Брансон (Constant flow mixing valve. Branson Charles D.) [Robertshaw-Fulton Controls Co.]. Канад. пат. 515566, 9.08.55

Сдвоенный регулятор прямого действия для обеспечения постоянства расхода и т-ры тепловой воды. Один клапан регулятора поддерживает расход 1-го компонента, устанавливаемый вручную натяжением противодей-

ствующей пружины. 2-й клапан, аналогично 1-му, поддерживает расход 2-го компонента, но пружина этого регулятора переставляется сильфоном в зависимости от т-ры смеси обеих жидкостей.

**73899 П. Способ и устройство для автоматического регулирования ректификационных колонн.** Кундт, Мюллер (Verfahren und Anordnung zur vollautomatischen störungsfreien Regelung von Destillationskolonnen. Kundt Werner, Müller Arthur) [VEB Kombinat «Otto Grotewohl»]. Пат. ГДР 10963, 10.12.55

Патентуется метод регулирования ректификационных колонн, отличающийся тем, что клапан для регулирования расхода греющего пара приводится в действие при помощи смешанного импульса от связанных между собой регулятора уровня кубовой жидкости 1 и регулятора 2 физ. свойств последней (т-ры кипения, давления пара, уд. веса, вязкости или показателя преломления). Этот импульс состоит из полного импульса регулятора 2 и добавочного импульса от регулятора 1, которые сочетаются так, чтобы при изменении расхода пара физ. свойства кубовой жидкости поддерживались на заданном уровне.

В. К.

См. также: Контроль состава 72105, 72168, 72190, 72603, 72704, 73381. Контроль общетехнич. параметров 72137, 72661, 72700, 73831.

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

**73900. Работы НИИОГАЗ в области санитарной очистки газов.** Авдеева А. В. В сб.: Газоочистительные устройства и их внедрение на электрических станциях и промышленных предприятиях, М.—Л., Госэнергоиздат, 1953, 92—98

Приводятся способы очистки промышленных отходов газов от паров Hg, Pb, окислов азота, Si, сероводорода, меркаптанов, фенола, акролеина, диметилсульфидов, фталевого ангидрида, маленовой к-ты и пр. Основными методами очистки является промывка газов водой или поглощение их щел. р-рами в аппаратах барботажного или оросительного типа. Применяется также очистка газов каталитич. сжиганием примесей или адсорбцией их активированным углем. Отмечается, что успешная работа газоочистительных установок зависит от технологич. режима основного произ-ва.

И. Л.

**73901. Бронхиальная астма и астматические бронхиты в химической промышленности.** Лернер (Bronchial asthma and asthmatic bronchitis in the chemical industry. Lerner Robert), Industr. Med. and Surg., 1955, 24, № 10, 454—458 (англ.)

Было определено, что из 965 рабочих хим. з-да в Базеле, подвергавшихся воздействию токсич. в-в (хлоридов фосфора, альдегидов, к-т, окислов азота, различных р-рителей и др.), 13,7% страдало бронхиальной астмой или астматич. бронхитами. Наивысшая смертность наблюдалась у рабочих, подвергавшихся воздействию 1,2-дихлорэтилметилового эфира,  $POCl_3$ ,  $PCl_3$ ,  $PCl_5$ . Заболевания, которые по своей клинике. картине ничем не отличались от бронхиальной астмы непромышленной этиологии, развивались в среднем через 13,5 лет от начала воздействия вредных в-в. Прогноз был плохим благодаря длительной неадекватной терапии и осложнениям (эмфизема). Выполнение физ. труда было противопоказано. Рекомендуются обычные профилактич. мероприятия. Библ. 60 назв.

Г. Д.

**73902. Физико-химические методы и приборы для анализа воздушной среды, разработанные институтом.**

Ворохобин И. Г., Тр. науч. сессии Всес. н.-и. ин-та охраны труда, 1954 (1955), вып. 1, 191—197

Описываются физ.-хим. методы (кондуктометрич., нефелометрич., фотоколориметрич., электрофотоколориметрич.) и приборы для определения конц-ий вредных газов в производственных помещениях.

И. Л.

**73903. Вредное действие газообразных примесей в сжатом воздухе.** Хайель (Szkodliwe dzialanie domieszek gazowych w sprężonym powietrzu. Hajel Alojzy). Ochrona pracy, 1955, 9, № 12, 401—403 (польск.; рез. русс.)

Указано, что при кессонных, туннельных и водолазных работах, протекающих при повышенных давлениях воздуха (до 7 атм), вредное действие газообразных примесей ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$ ) увеличивается. В сжатом воздухе кол-во токсич. газов и их вредное действие возрастает пропорционально давлению. Увеличение содержания  $O_2$  значения не имеет. Аэрозоли смазочных масел, почти безвредные при нормальном давлении, вызывают пневмонию при кессонных работах. Основным профилактич. мероприятием является высокий воздухообмен или подача чистого воздуха.

С. Я.

**73904. Случай синдрома Guillain-Barré у рабочего, подвергавшегося воздействию свинца.** Джубилео (Un caso di sindrome di Guillain Barré in un operaio esposto ad assorbimento di piombo. Giubileo Massimo), Med. lavoro, 1955, 46, № 3, 162—166 (итал.; рез. англ., нем.)

У рабочего, работавшего в течение 17 лет по 7—8 месяцев в году с красками, содержащими Pb, через месяц после прекращения очередной работы наступил тетрапарез с отсутствием глубоких рефлексов, парестезий. В спинномозговой жидкости была обнаружена альбумино-клеточная диссоциация. Заболевание определено как острый доброкачественный полирадикулоневрит с увеличением содержания белка в спинномозговой жидкости, т. е. синдром Guillain-Barré. Проведена дифференциальная диагностика с полиневритом, вызванным воздействием Pb.

Л. Г.



**73905. Повреждения кожи в производстве бихромата калия (натрия).** I. Клинические и статистические исследования. II. Исследования патогенеза. Тăтару, Маринеску, Кăпушан, Поп (Alterătiunile cutanate din industria extractivă a bicromatului de potasiu (sodiu). I. Studii clinice și statistice. II. Cercetări asupra patogeniei. Tătaru C., Marinescu A., Căpușan I., Pop O.), Studii și cercetări științ., 1953, 4, № 1-2, 378—399 (рум.; рез. русс.)

Сообщается, что у 83% рабочих произ-ва  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  были обнаружены повреждения кожи, вызванные действием этих солей. Отрицается аллергич. природа кожных повреждений. На 20 морских свинках было установлено, что при предварительном введении животным новокаина увеличивались размеры кожных язв, а при смертельных затравках ускорялась гибель. Во всех органах (особенно в мозгу) были обнаружены относительно большие кол-ва Cr. Делается вывод о том, что при комбинированном воздействии на организм физ. и хим. факторов (микроклимата, солей Cr) в первую очередь наступают изменения в деятельности нервной системы. Библ. 13 назв. Г. Д.

**73906. Токсические химические вещества в производстве целлюлозы и бумаги.** Швейсхеймер (Toxic pulp and paper chemicals. Schweisheimer W.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1956, 9, № 2, 38, 40 (англ.)

Краткая токсикологич. характеристика  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NaOH}$  (действие на организм при вдыхании и при попадании на кожу). Меры первой помощи. Г. Д.

**73907. Окись углерода как промышленный яд.** Бейерсдорфер (Kohlenoxydgas als Gewerbegift. Beuersdorfer Paul), Silikattechnik, 1953, 4, № 11, 497—520 (нем.)

Рассматриваются процессы образования CO; содержание CO в различных промышленных газах; биологич. и хим. методы определения CO, симптомы отравления; приборы и средства, а также организация спасательного дела. М. Ф.

**73908. Профессиональное отравление паранитроанилином (клинический случай с невритическими симптомами).** Бальди, Рауле (Intossicazione professionale da paranitroanilina. Un caso clinico a sintomatologia neuritica. Baldi G., Raule A.), Med. lavoro, 1954, 45, № 11, 584—589 (итал.; рез. англ.)

У рабочего, который в течение 5 дней подвергался воздействию л-нитроанилина, через три месяца было обнаружено присутствие метгемоглобина в крови и тяжелый неврит седалищного нерва. Указывается, что поражение нервной системы при действии л-нитроанилина подобно таковому при действии анилина (последнее доказано клинически и экспериментально). Библ. 17 назв. Г. Д.

**73909. Опасность при применении пестицидов.** Апхольт (Evaluating hazards in pesticides use. Upholt William M.), J. Agric. and Food Chem., 1955, 3, № 12, 1000—1006 (англ.)

Рассмотрено вредное действие пестицидов (П), примененных в сельском хозяйстве, степень их токсичности, ее зависимость от агрегатного состояния. Отмечена трудность быстрого клинич. распознавания отравлений П, приведены примеры заболеваний и дан обзор работ по исследованию биологич. действия П и их содержания в пищевых продуктах. Подчеркивается, что П в низких концентрациях, не определяемых хим. анализом, могут действовать как аллергены. Дана оценка защитных приспособлений и профилактич. мероприятий. Библ. 13 назв. С. Я.

**73910. Результаты медицинских осмотров на смолокуренном заводе.** Лейпольд, Трейтлер (Erfahrungen bei prophylaktischen Untersuchungen in einem Schwelereibetrieb. Leupold H., Treutler H.), Z. ärztl. Fortbild., 1956, 50, № 7-8, 331—334 (нем.)

В результате профпатологич. обследования 213 рабо-

чих смолокурного з-да было установлено, что хронич. интоксикации CO среди рабочих не наблюдается, несмотря на то, что содержание CO в газах перегонки составляет до 10 об. %. Число отравлений на з-де не превышало такового среди населения. Не было отмечено значительной разницы в состоянии здоровья лиц, работающих во всех сменах, и лиц, работающих только в дневной смене. Библ. 6 назв. Г. Д.

**73911. Новые взгляды на предохранение кожи от вредного действия углеводородов, применяемых в промышленности.** Пуппе (Neuere Gesichtspunkte zur Verhütung von Hautschäden bei Einwirkung schädlicher Kohlenwasserstoffe im Betrieb. Puppe A.), Berufsdermatosen, 1956, 4, № 2, 67—76 (нем.; рез. англ.)

Отмечено, что вредное действие углеводородов при проникновении в кожу связано с нарушением ее нормальной физиологич. функции в результате уменьшения содержания липоидов. Сообщается о новом способе предохранения кожных покровов от действия нефти — нанесение водн. р-ра желатин. Действие указанного средства с успехом прошло испытание в производственных условиях. Библ. 20 назв. Г. Д.

**73912. Защита рабочих от дерматита при использовании гидразина в качестве паяльного флюса.** Кук (Protection of workers against dermatitis on exposure to hydrazine hydrobromide soldering flux. Cook Warren A.), Arch. Gewerbepathol. und Gewerbehyg., 1955, 13, № 6, 616—618 (англ.)

Гидразин, применяемый в качестве паяльного флюса обычно в виде 2%-го водн. р-ра (не обладающего, в отличие от других средств, корродирующими свойствами), а также продукты его пиролиза, попадая на кожу рабочих, вызывают дерматит. Рекомендуется применение вытяжной вентиляции, резиновых перчаток и фартуков; смазывание кожи вазелином, который предохраняет ее от раздражения лучше, чем ланолин. Следует напоминать о необходимости мытья перчаток перед снятием их с рук. Максимально допустимая конц-ия гидразина  $6 \text{ мг/м}^3$ . Ю. С.

**73913. Сообщение об исследовании заболеваемости мужского состава рабочих резиновой фабрики дерматомикозами ног.** Ширрен, Хансен, Рит (Bericht über eine Reihenuntersuchung der männlichen Betriebsangehörigen eines Gummi-Industrie-Betriebes auf Dermatomykosen der Füße. Schirren C., Hansen P., Rieth H.), Berufsdermatosen, 1956, 4, № 2, 59—62 (нем.; рез. англ.)

Обследование 2503 мужчин — рабочих резиновой ф-ки обнаружило у 47% из них признаки дерматомикозов ног. Сообщается, что частота микозов ног у рабочих ф-ки такая же, как у шахтеров; при ношении резиновой обуви частота микозов ног возрастает. Г. Д.

**73914. Дальнейшие результаты исследования условий труда в керамических печах.** Коста (Weitere Untersuchungsergebnisse über Hitzearbeit in keramischen Ofen. Costa Harald), Silikattechnik, 1955, 6, № 9, 384—386 (нем.); Исправления (Berichtigung), 1955, 6, № 11, 493.

Исследования условий труда при выгрузке изделий из керамич. печей показали, что ~82% тепловой энергии действует на рабочих в форме излучения; потери пота составляют в среднем 1,2 л в час. Для сохранения баланса хлоридов и предотвращения других изменений, связанных с воздействием тепла, рекомендуется рациональный выбор кол-ва питья для утоления жажды, а также спец. одежда и экранирующее от теплового излучения приспособление в виде трубы, обеспечивающее на рабочем месте среднюю т-пу  $50^\circ$  при относительной влажности  $\leq 35\%$ . Приводится методика измерения т-ры воздуха в условиях высокой тепловой радиации. В. К.

**73915. Материалы по изучению эффективности нового питьевого режима у рабочих горячих цехов.** Юсупов

К. Ю., За соц. здравоохр. Узбекистана, 1955, № 3, 56—58

Предлагается использовать вишневый отвар (ВО) как новое питьевое средство для рабочих в горячих цехах. Установлено, что применение ВО стойко удерживает постоянство в содержании гемоглобина (на уровне 80%) эритроцитов и NaCl в периферич. крови, не изменяется так же и РОЭ, чего нельзя достигнуть при употреблении в качестве питьевого средства водно-солевого р-ра. В условиях применения ВО у рабочих в горячих цехах (т-ра среды 42,1—48,9°) устанавливалась более благоприятная р-ция со стороны сердечно-сосудистой системы, чем при употреблении солевого р-ра, улучшалось самочувствие и трудоспособность.

Б. Т.  
73916. Рассеяние запаха дымовыми трубами kraft-целлюлозных заводов. Райт (The dissemination of odors from kraft mill smoke stacks. Wright R. H.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, 56, № 5, 131—134 (англ.)

Основными источниками неприятных запахов, характерных для произ-ва сульфатной целлюлозы, являются газы варочного отдела (I), газы выпарных установок (II) и газы дымовых труб (III). Окислением I и II с последующей избирательной абсорбцией удается почти на 80% уменьшить в газах кол-во в-в, обладающих неприятным запахом. Остающийся запах может быть полностью отнесен за счет III. При определенном разбавлении III неприятный запах становится мало заметным. Установлено, что между интенсивностью ощущения запаха и распространением его существует логарифмич. зависимость. По фл. предложенной Саттоном, вычислена интенсивность и зона распространения запаха в окрестности з-да. Вычисленная величина интенсивности запаха, при некоторых условиях, может значительно отличаться от действительной. В случае строительства новых з-дов при расчете зоны запаха следует учитывать направление и скорость господствующих ветров. Высота дымовых труб оказывает незначительное влияние на величину зоны запаха, однако при большей высоте трубы увеличивается область, примыкающая непосредственно к з-ду и почти свободная от неприятных запахов.

М. Б.  
73917. Физико-химический метод испытания защитного действия химических соединений против смертельной дозы ионизирующих излучений. Александер (A physico-chemical method of testing the protective action of chemical compounds against the lethal effects of ionizing radiations. Alexander Peter), Brit. J. Radiol., 1953, 26, № 308, 413—416 (англ.)

0,025%-ный водн. р-р полиметакриловой к-ты (ПМА) под действием рентгеновского излучения (И) (начиная с дозы 50 рентген) становится асимметричным и изменяет свою вязкость, которая очень чувствительна к изменениям мол. веса. Установлено, что деполимеризация ПМА обусловлена в основном действием радикалов  $\text{HO}_2$ , образующихся в среде, содержащей  $\text{O}_2$ , под влиянием И. Предполагается, что эти радикалы являются первопричиной лучевой болезни. Все хим. соединения, предложенные для защиты от И (истинн. малонитрил,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , тиосульфаты, амины и др.) уменьшали степень расщепления молекулы ПМА, подавляя образование  $\text{HO}_2$ . Порядок эффективности защитных агентов при опыте с ПМА оказался в основном тем же, что и при опытах с животными.

Л. А.  
73918. Проблемы загрязнений атмосферы. Пендрей (Management aspects of air pollution. Pendray G. Edward), Mech. Engng, 1955, 77, № 7, 581—584 (англ.)

Из 175 опрошенных руководителей крупных компаний США 35% считали, что на их предприятиях проблема очистки воздуха решена, 29% заявили о частичном ре-

шении этой проблемы, 20% дали отрицательный ответ.

Н. С.  
73919. Загрязнение атмосферного воздуха и задачи газоочистки. Томсон Н. М., Тр. конференции по вопр. золоулавлив., шлакозолоудаления и шлакозоло-использования М., Госэнергиздат, 1955, 5—9

Приводятся результаты обследования загрязненности воздуха Ленинграда. Дан график среднего уд. осаждения пыли в  $\text{г/м}^2$  месяц за 1950—1953 гг. Топливное происхождение пыли подтверждается значительным увеличением пылеосаждения в период отопительного сезона. Установка мокрых золоуловителей при топочных устройствах приводит к заметному снижению загрязненности воздуха и содержания в нем  $\text{SO}_2$ . Наиболее радикальным методом борьбы с загрязненностью воздуха остается дальнейшее снабжение городов электроэнергией, газом и теплом от источников выработки, расположенных за зеленой зоной на расстоянии десятков км.

И. Л.  
73920. Новые экспериментальные данные по измерению содержания пыли в промышленных газах. Гутман (Neuere Erfahrungen bei der Staubgehaltsmessung in Industriegasen. Guthmann Kurt), Stahl und Eisen, 1955, 75, № 23, 1571—1582 (нем.)

Произ-во анализов газа на содержание пыли требует правильного отбора проб газа. Приведено описание узла отбора газа из газопроводов, содержащих ядовитые газы и газы, находящиеся под большим давлением. На величину ошибки анализа влияют неправильная установка заборной трубки (ЗТ) в газопроводе, место отбора пробы и скорость газа, в ЗТ. Чтобы получить правильный анализ на содержание пыли, необходимо отбирать газ в той точке газопровода, где его конция (по содержанию в нем пыли) является средней. Для нахождения этой точки требуется выполнить ряд предварительных замеров для каждого газопровода. Расположение точки забора зависит от размеров и геометр. формы газопровода, направления газового потока, величин частичек пыли, степени загрязненности газа. Кол-во отбираемого газа должно быть таким, чтобы скорость газа во входном отверстии ЗТ равнялась бы скорости газа в месте отбора пробы. Описана ЗТ, в которой имеются отверстия для одновременного замера общего и статич. давления газа во время отбора пробы. Приведены графики и таблицы, иллюстрирующие влияние упомянутых факторов на величину ошибки анализа. Дан метод подсчета загрязненности газа по содержанию шлама при мокрой очистке газа. Приведен баланс пыли в газовом тракте для доменной установки в соответствии с кол-вом пыли, уловленной в отдельных аппаратах.

Я. Д.  
73921. Определение конц-ии пыли в воздухе и распределение частиц пыли по их размеру. Уитби, Алгрен, Джордан (Size distribution and concentration of air-borne dust. Whitby K. T., Algren A. B., Jordan R. C.), Heat, Piping and air Condit., 1955, 27, № 8, 121—128 (англ.)

Проведено сравнение методов отбора проб для определения конц-ии пыли в воздухе и распределения ее по величине частиц. Наиболее практичным признано применение миллиметровых фильтров с последующим фотометрированием оптич. плотности пятен пыли. Этот метод наиболее чувствителен при размере частиц  $\sim 0,7 \mu$  и дает хорошие результаты в пределах 0,3—1,5  $\mu$  (соответственно разрешающей силе микроскопа погрешность составляет до 10%). Благодаря растворимости миллиметровых фильтров в ацетоне и других органич. р-рителях можно получить суспензию отобранной пыли и установить распределение частиц пыли по их размеру.

Н. С.  
73922. Особенности проблемы очистки газов металлургических печей. Ричардсон (Scope of the furnace fume control problem. Richardson H. L.), Iron and Steel Eng., 1956, 33, № 1, 105—111 (англ.)

Для коксового и доменного газов, являющимися по-

бочной продукцией металлургич. произ-ва и имеющих экономич. ценность, современная техника обеспечивает возможность любой степени очистки от взвешенных частиц, и эти газы часто запылены меньше, чем атмосферный воздух промышленных районов. Газы, получаемые в других агрегатах (мартеновских печах, бессемерах, электроплавильных печах, энергетич. котлах и пр.) не имеют достаточной ценности, но, однако, должны очищаться для уменьшения загрязнения воздушного бассейна. Предельно допустимые нормы выброса с газами твердых взвесей по коду Американского общества инженеров-механиков составляют 0,8 кг на 1000 кг газа. Даны схемы и фотографии промышленных установок электрич. и комбинированной механико-электрической очистки газа мартеновских печей и доменной печи для выплавки ферромарганца. Охарактеризована сложность задачи очистки газов бессемером и электроплавильных печей.

Ю. С.  
73923. Исследование дисперсного состава пыли с помощью электронного микроскопа. Ловаш (Elektronmikroszkópos adatok különböző munkafolyamatoknál keletkező porok nagyságmegoszlásához. Lovas Béla), Népegészségügy, 1954, 35, № 6, 164—166 4 стр. обл. (венг.; рез. русс., нем.)

Анализ с помощью электронного микроскопа запыленного воздуха на содержание субмикроскопич. частиц (Ч) пыли при работах в угольной шахте показал преобладание Ч размером 100—1000 А у рабочего места, Ч 350 А на расстоянии 5 м и Ч 250 А на расстоянии 15 м от рабочего места. Выказано предположение, что субмикроскопич. Ч слипаются при вдыхании воздуха и задерживаются в легких.

П. Д.  
73924. Фильтрация воздуха в текстильной промышленности. Блондель, Брикар, Бюффе (La filtration de l'air dans l'industrie textile. Blondel, Bricecard, Buffet), Ind. Text., 1955, № 822, 339—343 (франц.)

Рассмотрено преимущественное использование различных приборов для отбора проб запыленного воздуха (путем его фильтрации) на предприятиях текстильной пром-сти. Вследствие того, что размеры частиц пыли колеблются в больших пределах (2—250 м), наиболее употребительными являются каскадные импакторы. Приведены снимки образцов пыли, характеризующие ее гетерогенность.

Н. С.  
73925. Бумажные фильтры для очистки вентиляционного воздуха от микроорганизмов и пыли. Шафир А. И., Коузов П. А., Паншинская Н. М., Санитария и гигиена, 1953, № 9, 23—28

Указывается что при очистке воздуха от микроорганизмов и пыли в фильтрах из алигнина, пропитанного 20%-ным р-ром эмульсола, почти в 2 раза понижалось кол-во незадержанных микроорганизмов по сравнению с применением не импрегнированных бумажных фильтров (БФ), обеспыливание при этом также оказалось лучшим. Искусств. увеличение кол-ва микроорганизмов не отражалось на эффективности БФ. БФ задерживали до 95% микроорганизмов независимо от т-ры и влажности воздуха. Сопротивление чистого БФ колеблется в зависимости от сорта бумаги от 2 до 20 мм вод. ст. при воздушной нагрузке в 600 м³/час на 1 м² фильтрующей поверхности. Замену БФ необходимо производить раз в 3—4 месяца, работая в респираторе, использованную бумагу сжигать, перезарядку фильтров осуществлять вне вентиляционной камеры. Приведены графики, показывающие степень обеспыливания импрегнированными и неимпрегнированными БФ в зависимости от воздушной нагрузки, таблица дисперсного состава пыли до и после пуска вентиляционной системы.

Ю. С.  
73926. Определение количества и распределения загрязнений атмосферы дымом путем анализа снега.

Гильберт, Линдси (The determination of the amount and distribution of atmospheric smoke pollution by analysis of snow. Gilbert J. A. S., Lindsey A. J.), Chemistry and Industry, 1955, № 45, 1439—1440 (англ.)

Изучено распределение дыма в атмосфере Лондона путем анализа проб снега, отобранных одновременно на многих участках. Пробы отбирались после сильного снегопада, сопровождавшегося ветром постоянного направления. Вода, в кол-ве 1 л, полученная после растопления пробы снега, перемешивалась с 0,1 л хлороформа, полученный экстракт перегонялся на водяной бане и затем растворялся в циклогексане. Р-р исследовался в УФ-спектрофотометре на содержание пирена (максимум поглощения при  $\lambda = 335$  мμ) как наиболее устойчивого из полициклич. углеводородов, относительно содержание которого в атмосферных дымах примерно одинаково. Полученные результаты соответствовали предполагаемому распределению дыма, вычисленному на основании учета направления ветра и данных о запыленности отдельных районов.

Я. С.  
73927. Самовозгорание цинковой пыли. Рац (Samovznícení zinkového prachu. Rác F.), Chem. průmysl, 1954, 4, № 12, 469—470 (чеш.)

Описан случай пожара, произошедший вследствие самовозгорания Zn-пыли, находившейся в соприкосновении с бумагой, служившей для упаковки твердого NaOH и пропитавшейся р-ром щелочи. Рассмотрены другие причины самовозгорания Zn-пыли, воспламеняющейся (иногда со взрывом) в присутствии серного цвета, CS₂, H₂S, галондов, влаги (особенно при наличии следов к-т или щелочей). Для тушения горящей Zn-пыли нужно применять сухой песок, SiO₂, тальк, графит. Вода, пена, CO₂, CCl₄, CH₃Br, карбонаты — непригодны. При окислении Zn ( $Zn + O \rightarrow ZnO + 84,8$  ккал) освобождающееся тепло рассеивается с трудом вследствие низкой теплопроводности Zn, что может повести к пожару. Во избежание пожаров Zn-пыль нужно хранить в металлич. плотно закрытых контейнерах, а по окончании работы сметать все остатки порошка, смешивая их с мелким песком, тальком и т. д., и удалять в безопасное место.

З. В.  
73928. Преимущества химических методов борьбы с лесными пожарами. Александров (Предимствата на химическите методи за борба срещу горските пожари. Александров Боян), Горско стопанство, 1955, 11, № 4, 174—178 (болг.)

При тушении лесных пожаров р-рами (NH₄)₂PO₄, (NH₄)₂SO₄ и т. д. выделяются негорючие газы, изолирующие древесину от воздуха и препятствующие ее горению. Хим. методы борьбы с пожарами позволяют быстро и легко маневрировать (аппаратура находится в руках или на спине рабочего), экономить рабочую силу (1 рабочий за 5—6 мин. может сбить огонь на протяжении 100 м) и создавать вокруг места пожара защитный пояс. Эти методы обходятся дешевле других. Для широкого применения хим. методов пожарной защиты необходимо создать сеть соответствующих хим. баз.

З. В.  
73929. Взрывы и отравления. Смит (Explosions, poisons, and the chemical engineer. Smith J. H. F.), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 3, 93—95 (англ.)

Описаны автоматич. контрольные приборы, используемые в США для предупреждения взрывов в печах нефтеперерабатывающих и др. з-дов. Приводится описание приборов, регистрирующих конц-ию р-ров огнеопасных или токсичных р-рителей у рабочих мест и сигнализирующих при наступлении опасной конц-ии. Для безопасного обслуживания трубопроводов с токсичными жидкостями фланцы и предохранительные клапаны заключаются в спец. рубашки из полихлорвинила или полиэтилена.

Ю. С.



**73930. Взорывчатость аммиачно-воздушной смеси.**

Кларк, Райт (The explosibility of wet ammonia-air mixtures. Clarke R. W., Wright George F.), Canad. J. Technol., 1955, 33, № 3, 161—168 (англ.)

В 1953 г. в Торонто произошел взрыв аммиачно-воздушной смеси в хранилище над водн. р-ром  $\text{NH}_3$ . Это послужило поводом для сбора информации о взрывах аммиачно-воздушных смесей, которая должна, по мнению авторов, предупредить в дальнейшем возможность подобных взрывов. Ю. С.

**73931. Взрывоопасность туманов горючих жидкостей.**

Эйххорн (Careful! Mists can explode. Eichhorn J.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 11, 194—196 (англ.)

Обращение с горючими жидкостями в открытых системах считается безопасным при т-рах ниже точки воспламенения (ТВ) их. Однако обычно не учитывается, что туман жидкости при т-ре много ниже ТВ взрывоопасен, так же как и смесь паров этой жидкости с воздухом. Приводятся результаты опытов воспламенения механически распыленного тумана 8 разных горючих жидкостей, имеющих ТВ в пределах 44—322° и уд. вес 0,77—1,31 в открытой трубе сечением  $280 \times 750$  мм при комнатной т-ре. Данные опытов сведены в таблицу, а также представлены в виде графика, показывающего нижний и верхний пределы взрываемости в зависимости от отношения весовых кон-ий горючая жидкость — воздух. Рассматривается влияние дисперсности частиц тумана, механизм его воспламенения и сгорания, скорость и условия распространения пламени. Описаны методы предотвращения взрывоопасности и превращение туманов горючих жидкостей в невоспламеняемые путем разбавления или смешения их с инертными газообразными и жидкими в-вами, необходимое кол-во которых указывается. Ю. С.

**73932. Исследования воспламенения промышленных пылей. Венер (Recherches sur les explosions de poussières industrielles. Wehner E.), Rev. ind. minérale, 1954, 35, № 615, 1320—1324 (франц.)**

Описаны методы исследования воспламенения различных промышленных пылей и применяемая аппаратура. Предложена нормализация методов. М. Л.

**73933. Угольно-пылеприготовительные установки цементных заводов. Вашадни (Cementgyárak szénpor-előállítás berendezései. Vasadi Ferenc), Építőanyag, 1955, 7, № 7, 241—246 (венг.)**

Рассматривается вопрос об применении пылевидного топлива и транспортировки его с точки зрения техники безопасности. Вследствие взрывоопасности пыле-воздушных смесей содержание  $\text{O}_2$  в смесях не должно превышать 13 об. %. Описана аппаратура для подготовки топлива (сушильные, размольные и пневмотранспортирующие устройства). П. Д.

**73934. Техника безопасности при обращении со сжатыми газами. Кроу (Safety and compressed gases. Crowe John J.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 230—232 (англ.)**

Перечислены требования техники безопасности при компримировании кислорода, горючих и инертных газов. Описано устройство предохранительной и запорной аппаратуры баллонов (вентили, колпаки, прокладки). Изложены условия безопасного хранения и перевозки контейнеров и баллонов со сжатыми газами. М. Ф.

**73935. Соблюдение правил безопасности при пользовании газовым отоплением. Аллен (Keep the gas safe. Allen Henry), Chem. Age, 1956, 74, № 1904, 27—28 (англ.)**

Рассмотрены причины взрывов в топках газовых печей или котлов с газовым отоплением, происходящих при зажигании газо-воздушных смесей. Пределы взрываемости смесей воздух-газ составляют от 19:1 до 2:1. Наиболее взрывоопасна смесь в соотношении 4,5:1. С. Я.

**73936. Периодический контроль трубопроводов.**

Эванс, Уайли (Turnaround piping inspection. Evans A. A., Wiley R. W.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 3, 154—159 (англ.)

Описаны методы и приборы для периодич. контроля трубопроводов. Отмечается, что особое внимание нужно уделять контролю трубопроводов, работающих при высоких т-рах, высоких давлениях и при перекачке корродирующих в-в ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , продуктов крекинга и пр.). Приведены схемы нефтепроводов, работающих при высоких т-ре и давлении. И. Л.

**73937. Промышленное кондиционирование. Потыньский (Klimatyzacja przemyslowa. Potyński J.), Przem. chem., 1955, 11, № 3, 110—113 (польск.)**

Описаны устройства для кондиционирования воздуха в хим. пром-сти при отсутствии его рециркуляции. Показана возможность использования упрощенных методов расчета Мухина. По диаграмме состояния влажного воздуха  $i-x$ , где  $i$  — энтальпия смеси воздух — пар в ккал/кг сухого воздуха,  $x$  — влагосодержание в г/кг сухого воздуха, определены условия, необходимые для поддержания постоянной влажности в помещении с кондиционированным воздухом. С. Я.

**73938. Кондиционирование воздуха. Хилтон (Air-conditioning. Hilton C. L.), J. Text. Inst., 1955, 46, № 8, P470—P490 (англ.)**

Описана установка для кондиционирования воздуха на ф-ке нейлоновой пряжи, которая должна была поддерживать т-ру  $\sim 17 \pm 1,8^\circ$  по сухому термометру в зимних и  $\sim 18,6 \pm 1,8^\circ$  в летних условиях при 67%  $\pm 2\%$  относительной влажности. Для уменьшения теплоотдачи стены были построены из пустотелых кирпичей 39 см толщиной, кровля из армированного бетона и выложена с внутренней стороны пустотелой черепицей. Кроме того, стены и кровля были выложены изоляционными материалами. По двум секциям трубопроводов шел рециркулируемый воздух, по одной — свежий. Т-ра смеси воздуха регулировалась с помощью подвижных жалюзи, приводимых в движение пневматич. мотором. Позднее в установку был введен ряд усовершенствований, поскольку относительная влажность воздуха колебалась в пределах  $\pm 10\%$  вместо запроектированных  $\pm 2\%$ . Приведены схемы и описания приборов, контроля т-ры, влажности и пр. Н. С.

**73939. Кондиционирование воздуха при производстве горючего для самолетов со взлетом при помощи стартовых ракет. Пфейффер (Fuel production for JATO planes depends on air conditioning. Pfeiffer David C.), Heat., Piping and Air Condit., 1955, 27, № 12, 84—88 (англ.)**

При обращении с гигроскопич. ингредиентами твердого топлива, применяемого в качестве основного горючего для стартовых ракет, употребляемых для взлета самолета, необходим исключительно сухой воздух. Описывается принцип устройства и приводятся параметры работы установки для глубокой осушки воздуха в системе его кондиционирования при произве твердого топлива. Осушка воздуха производится водн. р-ром хлористого лития. Разб. поглощенной влагой р-р подается насосом в обогреваемый паром регенератор, где выпаривается избыточная влага, а р-р охлаждается, так как влагоемкость его обратно пропорциональна т-ре. Кондиционированный воздух внутри производственного помещения имеет т-ру  $32^\circ$  при точке росы  $-3,3^\circ$  и относительной влажности 10%. Ю. С.

**73940. Вентиляция на атомном заводе. Маршала (Ventilating the atomic energy plant. Marshall Thomas G.), Refrig. Engng, 1954, 62, № 5, 39—42, 94, 96 (англ.)**

Перечислены характерные особенности и специфич. требования к санитарной вентиляции з-да в Ханфорде (США), производящего ядерные материалы (плутоний).

Система вентиляции обеспечивает удаление радиоактивных газов и частиц в стадии подготовки ядерного горючего, при работе реакторов и при разделении изотопов. Дана характеристика токсичности и проникающей способности трех типов радиоактивности:  $\alpha$ - и  $\beta$  частиц и  $\gamma$ -излучения. Описано устройство приточно-вытяжной вентиляционной системы со ступенчатой пропорциональной подачи и отсосом воздуха из зон с наименьшим, средним и наиболее опытным загрязнением радиоактивными в-вами.

Ю. С.  
73941. Удаление паров из помещений красильных производств. Фишер (Die Entnebelung des Färberei-Lokals. Fischer K.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, 9, № 5, 227—234 (нем.).

Рассматривается вопрос удаления испарений, выделяющихся при крашении текстильных материалов. Приводятся диаграммы интенсивности испарения влаги с поверхности в зависимости от т-ры воды, т-ры и влажности воздуха в помещении. Приводятся описания систем приточно-вытяжной вентиляции для зимних и летних условий эксплуатации красильных произ-в. Я. Д.

73942. Цвет (окраска) и освещение в текстильном производстве. Вагенкнехт (Farbe und Beleuchtung in den Textilbetrieben. Wagenknecht H.), Textil- und Faserstofftechnik, 1954, 4, № 7, 430—432 (нем.).

Существенную роль в снижении утомляемости рабочих текстильной про-сти играет цвет (окраска) и освещение производственных помещений. Понижение утомляемости достигается лучшей освещенностью, более мягкой контрастностью между окраской вырабатываемых тканей, оборудования и стен помещения. По Байерлу цвета делятся на четыре группы: 1) теплые и холодные; 2) возбуждающие и успокаивающие; 3) легкие и тяжелые; 4) близко и далеко различимые. Соответствующим сочетанием цветов можно воздействовать на степень утомляемости работающих, что оказывает влияние на производительность их труда. Мероприятия в этой области еще весьма несовершенны, и необходимо проведение дальнейших исследований.

И. М.  
73943. Опыт дезинфекции поверхностей аэрозолями хлорамина. Керн В. Г., Яковлев Б. В., Ж. микробиол., эпидемиол. и иммунобиологии, 1956, № 4, 112—115

Указывается, что орошение и протирание дезинфицирующими р-рами помещений и обстановки не обеспечивает должной эффективности обеззараживания и вызывает порчу обрабатываемых поверхностей главным образом при применении р-ров хлорной извести и хлорамина. Особенно большие трудности отмечены при обработке внутреннего оборудования и поверхностей ж.-д. вагонов, паромов и самолетов. Для обеззараживания кишечных и капельных инфекций предлагается использование аэрозолей р-ров хлорамина (28% активного хлора) в количествах от 0,5 до 1%. Наилучший бактерицидный эффект достигается при обработке 1%-ным р-ром хлорамина в кол-ве 12—15 г на 1 м<sup>2</sup> вертикальных поверхностей. Рекомендуемый способ обеззараживания обеспечивает равномерное покрытие поверхностей, глубокое проникновение в них дезинфицирующего агента, отсутствие порчи оборудования, желаемую направленность обработки, дезинфекцию воздушной среды и большую экономию дезинфицирующих средств. При пользовании аэрозольным методом дезинфекции рекомендуется работа в респираторах, защитных очках и резиновых перчатках.

Г. Д.

73944 К. Предупреждение пожаров в целлюлозно-бумажной промышленности. Стефанеску (Prevenirea incendiilor în industria celulozei, hirtiei și cartoanelor. Ștefănescu Traian. București, 1955, 78 p., il.) (рум.).

73945 Д. Основы вентиляции производственных помещений химических цехов коксохимических заводов. Жуков А. М., Автореф. дисс. канд. техн. н., Белорус. политехн. ин-т, Минск, 1956

73946 П. Подавляющие агенты для минеральной пыли. Мино (Suppressing agent for mineral dust. Mino Hidehiko), [Mitsui Mining Co.], Япон. пат. 3661, 3.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 14, 8158—8159 (англ.)]

При сверлении камней мокрым бурением применяют небольшое кол-во водн. р-ра смеси, состоящей из 40 ч. натрийалкилнафталисульфоната (алкильная группа содержит 8—16 атомов С) и 20 ч. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. К. Ш. Ш.

73947 П. Огнезащитный состав из смеси азотсоединения с органическим соединением, имеющим свободные гидроксильные радикалы. Нилсен, Арнольд (Flameproofing composition of nitrogen-phosphorus compound in combination with organic compound having free hydroxy radicals. Nielsen Morris L., Arnold Russell W.), [Monsanto Chemical Co.], Пат. США 2680077, 1.06.54

Состав представляет собой смесь из продукта взаимодействия водонерастворимого хлористого фосфора и безводн. аммиака (отношение N:P составляет 1,72—1,80:1) с алкидной смолой, имеющей свободные гидроксильные радикалы.

Б. Т.  
73948 П. Устойчивый огнестойкий состав. Крали (Permanent flameproofing composition and procedure. Creely Joseph W.), [American Cyanamid Co.], Канад. пат. 513085, 24.05.55

Тонкоизмельченный порошок окиси металлов (Sb, Bi, Sn или Ti) (I) смешивается с термопластичным соединением, содержащим  $\geq 20$  вес. % связанного галоида, способного отщепляться при повышенной т-ре (II), в соотношении I вес. ч. I и 0,6—20 вес. ч. II. Смесь диспергируется в водн. р-ре неметаллич. азотсодержащей соли (т. пл. < 200°) аминоксидной к-ты, в которой атом N аминоксидной группы связан непосредственно с атомом Р. На I вес. ч. смеси I, II приходится 0,2—8 вес. ч. соли. Водн. дисперсия имеет pH 3—7.

Ю. С.  
73949 П. Составление смесей для жидкостных огнетушителей. Антони, Томан (Liquid fire extinguishing composition. Anthony Charles, Jr. Thomann Robert, Jr.), [Specialities Development Corp.], Пат. США 2724693, 22.11.55

Патентуются жидкости для заполнения огнетушителей, действующих при минусовых т-рах (до —25°). Смесн жидкостей готовятся из водн. р-ров хлористого цинка 40—45 вес. % и сульфата аммония 20—30 вес. %. Приводится несколько рецептов смесей.. И. Л.

См. также: Отравления 71953, 71962, 71994, 71995, 72011, 72082—72084, 72146, 72185; 21610Бх, 21679—21681Бх, 21683Бх, 21685Бх. Запыленность 72009, 73784, 73785. Пожары и взрывы 72660, 72706.

## НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

**Лавуазье и Французская Революция. I. Лицей прикладных знаний. Шелер** (Lavoisier et la Révolution française. I. Le Lycée des Arts. Scheler Lucien), Paris, 77 p., Hermann, 1956 (франц.)

Книга представляет собой часть задуманного автором большого труда, посвященного деятельности Лавуазье в последние годы его жизни.

Приведена краткая история возникновения (август 1792 г.) и деятельности Лицея прикладных знаний (Le Lycée des Arts), активным членом которого был Лавуазье. В период между закрытием Королевской Академии Наук (Académie royale des Sciences) (август 1793 г.) и организацией Французского Института (Institut de France) Лицей фактически играл роль высшего научного учреждения Франции.

Деятельность Лавуазье как сотрудника Лицея отражена на страницах издававшегося «Журнала Лицея прикладных знаний» (Journal du Lycée des Arts). Автор указывает, что сохранилось лишь два неполных комплекта журнала. В книге полностью воспроизведены статьи и документы, относящиеся к Лавуазье, напечатанные в этом журнале. Учитывая исключительную недоступность источника и то, что опубликованные в этом журнале работы Лавуазье нигде не перепечатывались и остались, по-видимому, неизвестными даже его биографам, можно считать, что перечисленные ниже статьи публикуются впервые. В частности напечатаны:

1) Доклад о способе Бертоле беления тканей, прочитанный гражданином Лавуазье в открытом заседании 5 мая 1793 г. (Rapport pour le procédé de Bertholet, pour le Blanchiment des Toiles, lu à la séance publique du 5 Mai, par le Citoyen Lavoisier), Journal du Lycée des Arts, № 3, 13 mai 1793, pages 3—8.

2) О работах научных обществ Парижа, выполненных в апреле и частично в мае 1793 г. (Notice sur les travaux des Sociétés savantes de Paris pendant le mois d'Avril 1793, et une partie du mois du Mai dernier), Journal du Lycée des Arts № 8, 22 juin 1793 et № 9, 29 juin 1793.

3) Петиция о народном просвещении, поданная Национальному Конвенту Директорией Лицея прикладных знаний. Петиция подписана: Лавуазье — Президент и Шарль Дезодре — Секретарь Директории (Petition présentée à la Convention Nationale sur l'Instruction publique par la Directoire du Lycée des Arts), Journal du Lycée des Arts, N 11, 15 juillet 1793, pages 1—4.

4) Краткий очерк трудов Академии Наук (Précis des Travaux de l'Académie des Sciences), Journal du Lycée des Arts, N 14, 25 septembre 1793.

В конце книги воспроизведена речь Лагранжа, посвя-

щенная памяти Лавуазье (по-видимому, также нигде не воспроизводившаяся):

5) Доклад гражданина Лагранжа о прогрессе химии и о роли работ ныне покойного Лавуазье (Rapport fait par le citoyen Delagrange sur les progrès de la Chimie, et sur ce qu'elle doit aux travaux de feu Lavoisier), Journal du Lycée des Arts, Seconde serie, octobre 1795. В. С.

**Ворвани в кожевенной промышленности. Происхождение, свойства, исследование, оценка и поведение ворваней при их практическом применении. Чепеляк** (Die Trane in der Lederindustrie. (Herkunft, Eigenschaften, Untersuchung, Beurteilung und Verhalten der Trane bei ihrer praktischen Verwendung). Czepelak Viktor. Stuttgart, Wiss. Verlagsges. mbH, 1956, 282 S.) (нем.)

Книга представляет собой обширную монографию, предназначенную для работников кожевенной и жироперерабатывающей промышленности, и состоит из пяти разделов.

В первом разделе описано происхождение, распознавание, получение и особые свойства ворваней (жиров, добываемых из различных морских животных и рыб).

Во втором разделе подробно рассматриваются методы испытания ворваней — предварительного (цвет и внешний вид, запах и вкус, консистенция и осадки) и полного (содержание воды, зольность, содержание окиси железа, определение неомыляемых и их исследование, жирные кислоты, алифатические оксикислоты, продукты окисления, кислотное число, iodное число, коэффициент омыления). Наряду с подробными методиками приведены также пояснения о значении этих аналитических показателей для практики замшевания.

В третьем разделе изложены теоретические основы процесса замшевого дубления, методики для проведения пробного замшевания с целью оценки ворваней и описаны 70 опытов пробного замшевания с применением различных ворваней и смесей.

В четвертом разделе рассматриваются вопросы жирования кожевенных товаров, применения и испытания ворвани для жирования.

В пятом разделе кратко рассматриваются дополнительные вопросы: смазочные материалы для кожи, заменители ворваней, действие жирных кислот на металлы и действие соединений металлов на кожу, самовоспламенение ворваней, применение ворваней для других, помимо замшевания, целей.

В книге вложены таблицы констант 29 различных ворваней (по видам животных) и свойств и констант 80 промышленных сортов ворвани.

Г. Д.



# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

## А

Аарпа А. Я. 72630  
Аббасов Ф. А. 72543 Д  
Аблов А. В. 71390  
Абугов Д. И. 71206  
Аваллани А. Ш. 72350  
Аванесян Т. Г. 70983  
Авдеева А. В. 73900  
Аветиков В. Г. 72422  
Аветисян А. Д. 73397  
Агабальянц Г. Г. 73472  
Адзума 71189  
Анкава 72033  
Аймухамедова М. Б. 73384  
Акабори 71827  
Акамацу 71012  
Акиеси 71871, 71872  
Акимова С. М. 71170  
Акиндинов И. Н. 73381, 73382  
Акишин П. А. 70926  
Акия 71777  
Алексин О. А. 71500  
Александров А. В. 72156  
Александров Б. 73928  
Алексеев Н. С. 72429  
Алимов И. П. 70791, 71974  
Алтынбаева С. С. 73882  
Амая 72099  
Амплеев В. М. 72866  
Андо 73101  
Андреев А. С. 71982  
Андреев Н. Н. 72486  
Андреева Е. А. 73759  
Андреевская Г. Д. 72534 К  
Андреевская Е. Г. 73467  
Андрианов К. А. 71170, 71760  
Аношина Н. П. 72150  
Антоенко Н. З. 70787  
Антонов А. Т. 70787  
Антоновская Э. И. 72326  
Антуфьев В. М. 73789  
Аран 71267  
Аран 71684  
Аран 73606  
Аран 73636 П  
Аракава 72086  
Араки 72076  
Архипов М. И. 73259

Архипович Н. А. 73355, 73356  
Асакава 73611  
Асахара 71671  
Асо 71871  
Асо 73441  
Астров Д. Н. 71107  
Афанасенко С. С. 73369, 73370  
Афанасьева Н. А. 72723  
Афонский С. И. 70822 К  
Аяпов У. 72460

## Б

Багдасарян С. С. 73826  
Баженов Н. М. 71076  
Бажулин П. А. 72098  
Бакрадзе Р. В. 71130  
Баланов Г. И. 70787  
Бальцер Н. Б. 73360  
Бартегов Г. М. 73050  
Басаргин Б. Н. 73817  
Батыр Д. Г. 71390  
Бахышов А. 71058  
Белевицкий А. М. 72477  
Белинская Г. В. 72422  
Белов Н. В. 70963  
Белоглазов К. Ф. 70747  
Белоусова Н. 73583  
Белявская Т. А. 71974  
Беляков Н. И. 71942  
Бенин Г. С. 73394  
Берг Л. Г. 72150  
Бергельсон Л. Д. 71626  
Бережной А. И. 72379  
Бережной А. С. 72435  
Беркенгейм Б. В. 72997 Д  
Берлин А. А. 73118  
Бибинов Н. Н. 72332  
Билялов К. 71153  
Богданова И. В. 72495  
Богомолов В. Д. 72639  
Богомолова Н. Ф. 71633  
Бозин Н. А. 73732  
Болдырев В. Г. 71657  
Болотина И. А. 71076  
Бодуховитина Ю. Р. 73532  
Боровая М. С. 72072  
Боровик-Романова Т. Ф. 71925  
Бортновский К. А. 73373  
Боуден Ф. 72937 К  
Брауде М. Б. 71725

Бреслер 72065  
Бродский А. А. 71505  
Бродский В. Б. 73869  
Бук В. С. 72072  
Буров А. К. 72534 К  
Бурьма А. К. 73363  
Буткевич Б. 72454  
Буторин Н. П. 72727  
Бутт Ю. М. 72460  
Бухалова Г. А. 71140  
Бучукури Я. Г. 72228 К  
Бык Г. И. 71887  
Быкова В. Я. 71915  
Быстров С. Н. 72479

## В

Ваврейнкова Д. 72023  
Вада 72099  
Вада 73651  
Ваказ 71692  
Валашек Е. Р. 73827  
Валульская Д. П. 73759  
Васильев Д. М. 70934  
Васильев С. В. 70841 К  
Ватанабэ 71195  
Венус-Данилова Э. Д. 71562  
Ветров Б. Н. 73788  
Виноградов А. П. 70791, 71463  
Виноградов Г. В. 72732  
Виноградова Л. П. 71323 Д  
Винштейн Э. С. 72477  
Вишницкая Л. А. 73064 Д  
Вишняков С. Г. 71474  
Владимирова В. М. 71973  
Волков А. А. 73887  
Волькенштейн М. В. 71076  
Воробьев А. А. 71023  
Воробьев Г. А. 71026  
Воронцова М. М. 71040 Д  
Ворохобин И. Г. 73902

## Г

Гайда Р. П. 71047  
Галеев И. Г. 72519  
Ганина Г. Н. 71760  
Гао Е-шэнь 71719  
Гармонов И. В. 71481  
Гевлич В. Ф. 71901  
Геллер Р. А. 71975

Гельфман Г. Н. 72486  
Герасимова А. 73393  
Гербер М. И. 71211  
Гершов М. И. 72866  
Гибшман М. 73583  
Гинзбург О. Ф. 72842  
Глазков В. И. 73758, 73760, 73763  
Глико О. А. 71429  
Гогоберидзе Д. Б. 72209  
Гогу П. 73628 Д  
Голик О. З. 71060  
Головатый Р. Н. 71912  
Головин Е. Т. 71708  
Головин П. В. 73354  
Голуб А. И. 72625  
Гольдер Г. А. 70974  
Гольдфарб Ю. Я. 71633  
Гольдфарб Я. Л. 70932  
Гольдштейн Д. Л. 72684  
Голанд М. М. 73800  
Гончарова В. Н. 71999  
Гопак А. К. 73374, 73392  
Горан 71446  
Горбунов М. А. 71070  
Горбунова К. М. 71289  
Горшков П. В. 72885  
Горяинова О. А. 72480  
Гофман М. В. 72625  
Грибова Е. А. 70974  
Грибоедов Д. Н. 72886  
Гривцева Э. А. 73354  
Гриненко В. А. 71463  
Гросс Е. Ф. 71009  
Грязнов В. И. 71461  
Гудцов Н. Т. 72139  
Гурвич М. М. 71364  
Гуревич М. А. 71977  
Гусенкова Е. А. 72684

## Д

Давиденко Н. К. 72237  
Давиденков Л. Р. 71729  
Дайго 72046  
Даль В. И. 72635  
Деревягина В. П. 73267  
Дмитрашко П. И. 73452  
Добронравов Ф. Н. 73367, 73393  
Долгина Г. З. 72440  
Дорошенко П. В. 73758  
Дубнов Л. В. 72935  
Думанский А. В. 71324

Дундич Г. 73404  
Дурнев Ю. Ф. 71474  
Дьяченко П. Е. 72736

## Е

Евдокимов А. Г. 71523  
Евсенева В. М. 72480  
Егоров И. А. 73767 К  
Егорова М. С. 71025  
Елина Р. Ф. 72480  
Еременко В. В. 72376

## Ж

Жбанников П. С. 71338  
Жданов Г. С. 70974  
Жежелъ Р. 70831 К  
Жила Г. В. 71878 Д  
Жириунский А. М. 72238  
Жуков А. М. 73945 Д  
Жуков В. И. 73744, 73759, 73765  
Жуковская С. А. 73828  
Журавлева Э. Д. 73367  
Журин А. И. 72335  
Жуховицкий А. А. 71343

## З

Забродский С. С. 73804  
Заварзина Н. Б. 72616  
Загоруйко А. Я. 73369, 73374, 73392  
Зайковский Ф. В. 71978  
Зак А. Ф. 72378  
Заливчий В. Н. 71071  
Залукаев Л. П. 71678  
Замбровский Л. А. 73390  
Зарицкий П. В. 71469  
Заславский Ю. С. 73766  
Зверева М. 71958  
Зеленская М. Г. 71876  
Зеленцов П. Н. 72127  
Зеликман И. Ф. 73361, 73376  
Зелянская А. И. 71118  
Зенин А. А. 71506  
Зимина К. И. 72663, 72711  
Зинченко Е. М. 72935  
Зинько Э. И. 72422  
Зипир А. Д. 71071  
Золн Г. Е. 73305  
Золотухин В. К. 71970

# Авторский указатель

- И**
- Иванов А. Н. 73800  
Иванов Е. В. 72433  
Иванов Л. И. 72139  
Иванов С. З. 73377  
Иванов С. Н. 73272  
Иванова Н. С. 70864  
Иванов-Есипович Н. К. 72424  
Ивашова Н. П. 72019  
Иеда 72490  
Измайлова В. Н. 71368  
Израилев В. Н. 72480  
Израилевич Е. А. 70908  
Инда 71696  
Инда 71721  
Инуума 71992  
Икэда 71462  
Икэда 71488, 71489  
Икэда 71817  
Ильин Н. П. 71045 Д  
Ильина Д. Е. 71632  
Иман 71290  
Имаидзуми 71601  
Имасэ 73053  
Имото 71871  
Инагаки 71672  
Инон 71683  
Иноуэ 71290  
Иноуэ 71810  
Иноуэ 71869  
Иокояма 73622  
Иордан Г. Г. 73869  
Иорданский А. Н. 72995  
Иоффе Б. В. 71150  
Иоффе И. И. 71225  
Исаев Е. И. 72438  
Исаков П. М. 70811  
Исакова Р. А. 71419  
Исида 71159  
Исидатэ 71782  
Исикава 71267  
Исикава 73634 П  
Исино 71202  
Истомин Г. А. 72996  
Итинокава 72764  
Ицкевич Е. С. 71107
- Й**
- Йокоути 72063  
Йомоса 71098  
Йосида 72099  
Йосида 72340  
Йосида 72340  
Йосини 72471, 72478  
Йосикава 73525  
Йосики 72423  
Йосимори 71992  
Йосимура 72086  
Йосино 73270
- К**
- Кабачник М. И. 71517, 71764  
Каван 71902  
Кавамура 73651  
Кавасаки 72421  
Кавахара 72883  
Кадзияма 71979  
Канто 73094
- Кайнарский И. С. 72441  
Кайсер Л. А. 72520  
Какабадзе В. М. 72228 К  
Калантарлы Х. 72687  
Кальвин Т. К. 71949, 71966  
Кальянов В. А. 71067  
Камата 71202  
Каменецкая Д. С. 71261  
Каминкер Д. М. 70878  
Камня 71245  
Камэтани 71189  
Канахара 71766  
Кано 72421  
Канэко 71256  
Канэко 71820  
Канюка Н. С. 72457  
Каняев Н. П. 71656  
Каплаи А. Я. 71702  
Капустинский А. Ф. 70799  
Карапетян К. С. 72512  
Каргин В. А. 73081  
Кармин Б. К. 73065 Д  
Касаока 71993  
Катаев Г. А. 70876  
Катаока 71819  
Като 71400  
Като 71462  
Като 71872  
Като 73618  
Катченко С. М. 71472  
Кафара В. В. 73828  
Кацура 71124  
Каширский В. Г. 72631  
Кевеш П. Д. 72520  
Кельцев Н. В. 72716  
Кери В. Г. 73943  
Кестнер О. Е. 72736  
Кешшян Т. Н. 72379  
Кигасава 71819  
Ким Най Су 71458  
Кимура 71671  
Киреева А. С. 71492  
Кириллов Л. А. 72664  
Киселева В. Л. 72339  
Киситани 73741  
Китайгородский И. И. 72379  
Китакура 73265  
Клабуновский Е. И. 71532, 71604  
Клименко В. А. 73377  
Климовичский Я. А. 72217  
Клочко М. А. 71294  
Ключников Н. Г. 70813, 71423  
Княгинин М. И. 73398, 73532  
Кобаяси 71195  
Кобаяси 71591  
Кобаяси 71894  
Кобаяси 72799 П  
Кобелев А. П. 72866  
Кобзарь П. Н. 71454  
Ковтун И. П. 72541 К  
Кота 71675  
Когановский А. М. 71180  
Кожакина Ф. А. 71280  
Козлов В. В. 70799  
Козловская А. А. 73744, 73765
- Кокорин А. И. 71980  
Колеватова В. С. 71984  
Колобкова Е. В. 72302  
Комарь Н. П. 71940  
Комори 73322  
Комуро 71400  
Кон 72218  
Кондакова М. С. 70932  
Кондиленко И. И. 72102  
Кондо 71817, 71819, 71820  
Кондо 73265  
Кондратьева И. А. 71470  
Кониси 71692  
Кониси 71696  
Коновалов П. Г. 73743  
Контрович В. М. 71075  
Копачкий Н. А. 72209  
Копылова В. Д. 71910  
Корец Н. П. 71982  
Коробов М. М. 73436  
Королев Ю. Г. 72650 Д  
Коронкевич В. П. 71052  
Корчунов Ю. Н. 72651 Д  
Костромин А. И. 71954  
Котик В. Г. 73758, 73760  
Котлуков В. А. 71478  
Котляр А. М. 72868  
Коузов П. А. 73925  
Кохан М. А. 73368  
Коцюба А. А. 73820  
Кочанова Е. Б. 72468  
Кочарли К. 71058  
Кошелева Г. Н. 71907, 71908  
Кояма 71979  
Кравец Ш. Х. 73473  
Крапивина С. С. 71336  
Красовицкий Б. М. 72079  
Красухин М. Н. 73665  
Краус К. А. 71348, 71349  
Крейн С. Э. 73766  
Крейскоп В. Н. 72663  
Кренцель Б. А. 71632  
Кретов А. Е. 72615  
Кривоноз Н. И. 72075  
Крылов Е. И. 71984  
Кубо 71102  
Кува 72330  
Куварзин И. Н. 73110  
Куго 71676  
Кудакова Н. А. 72952  
Кудрин Л. Н. 71465  
Кудряшев И. Т. 72509  
Кудряшова Н. А. 72302  
Кузнецов В. А. 72318  
Кузнецов В. И. 71908  
Кузнецова Т. В. 72530  
Кузьмин Л. Л. 72339  
Куколев Г. В. 72440  
Кулаков Н. В. 71482  
Кулакова В. А. 71914  
Кульский Л. А. 71490  
Куприянов К. Н. 73762  
Курашев М. В. 71701  
Курдюмов Г. В. 70955  
Кури 71231  
Куроода 71446  
Куроода 73059  
Куроянаги 71721  
Кусумэ 71601
- Кутателадзе К. С. 72499  
Куцупаленко В. В. 71327  
Куяма 71842
- Л**
- Лаврушин В. Ф. 71596  
Ладыженский Р. М. 71372  
Лазарев А. Н. 71989  
Ландсберг Г. С. 70908  
Лапин В. 72508  
Лаптева О. Н. 73768 Д  
Лапшина Т. Б. 73524  
Латышева В. А. 71404  
Лебедев В. Г. 72732  
Леванидов И. П. 73608  
Левин М. 71540  
Левин Ш. 71540  
Левин И. А. 73712  
Левитович Э. В. 72431  
Левитский С. М. 71029  
Лео А. 70831 К  
Либкинд Л. И. 73365, 73375  
Лилич Л. С. 71404  
Ли Ман Сек 71458  
Линдгрэн Х. О. 73645 П  
Липов Ю. М. 72604 Д  
Лисица М. П. 72125  
Литвак И. М. 73428  
Литковец А. К. 71657  
Лобачева Н. Б. 72631  
Логникова В. Н. 71473  
Лоза В. М. 73472  
Лорант И. 73676 Д  
Лузин Г. С. 72317  
Лурье Ю. С. 72483  
Лущевская Г. М. 72070  
Лыский А. К. 72583  
Любимов Б. Г. 71523  
Любимова Е. Н. 73264  
Любин Б. О. 73395  
Люличев А. Н. 72431  
Ляпунова Г. М. 73401  
Ляхович В. В. 71451
- М**
- Макарова Л. Г. 71559  
Макашев А. П. 73607  
Маки 73442  
Максимова Г. В. 71043 Д  
Малинина В. С. 71501  
Малиновский В. С. 70810  
Малиновский М. 72542 Д  
Малиновский Т. И. 71044 Д  
Малков А. М. 73247  
Мальцева М. А. 73473  
Мамедов Х. С. 70963  
Манита М. Д. 71962  
Маринченко Н. И. 72723  
Маргулис О. М. 72431  
Марку К. 72912 Д  
Мартыненко П. Е. 72525  
Маруко Х. 73638 П  
Мархель Е. П. 71956  
Маслова Л. Е. 72480  
Маслова Р. Н. 71088  
Мастрюкова Т. А. 71764  
Масуда 71834  
Масудзава 71684
- Матвеева М. К. 71559  
Матвеева М. П. 72139  
Матенко З. А. 71140  
Материкова Р. Б. 71748  
Матерова Е. А. 71280  
Матула М. А. 73391  
Мацуда 73441  
Мацудайра 70989  
Мацудзакки 72891  
Мацудзакки 72900  
Мацукава 71834  
Мацумото 73525  
Мацумото 73606  
Мацуока 72073  
Мазда 72099  
Медведева З. С. 71294  
Мейклар П. В. 71025  
Меланхолин Н. М. 72126  
Мельникова В. Н. 71066  
Мельникова Н. С. 72842  
Мики 72097  
Микольский Ю. Н. 72477  
Миллер В. Б. 71175, 71176  
Миловидова Н. В. 72710  
Миннами 73101  
Минас А. И. 72525, 72540 К  
Миндер Л. П. 73609  
Минин П. Н. 72745  
Минкович Б. Д. 72436  
Минзгисс 71264  
Мирошниченко Л. А. 71453  
Мисоно 73431  
Митрофанова З. Т. 72451  
Михайлов А. Н. 73665, 73668  
Михайлов Б. М. 71745  
Михайлов Н. П. 71444  
Мицуи 71601  
Миягава 72099  
Миякэ 71508 К  
Мияма 71234  
Мовлик И. Е. 73390  
Можейко О. Ф. 73531  
Молоткова А. С. 71970  
Морачевский Ю. В. 71958  
Моргунова Е. О. 71876  
Морина 72099  
Морино 72099  
Морита 71810  
Моричева Н. П. 71500  
Мотидзуки 71979  
Мрочков К. А. 73317  
Муизмори 72045  
Мур В. И. 71391  
Мураками 71618 К  
Мурата 71993  
Мураяма 73610  
Мурина Г. А. 71434  
Муся 72045  
Мюллер Р. Л. 71105
- Н**
- Наган 72276  
Наган 72473, 72490  
Нагакура 71264

# Авторский указатель

- Нагацу 73117  
Нагорный А. И. 72511  
Назаренко В. А. 71887  
Назаров И. Н. 71688, 71708  
Накадзима 72187  
Накаути 71284  
Накаяма 73442  
Намба 72189, 72190  
Намзис 72442  
Нарита 71274  
Нарукава 71721  
Насиров А. Б. 72748 Д  
Наследов Д. Н. 71019  
Наумов В. А. 70926  
Наумова В. В. 71343  
Нахапетян А. А. 70803  
Небаров В. Н. 72910  
Неврева И. М. 73473  
Недель М. М. 71729  
Нейман М. Б. 71175, 71176, 71211  
Нельсон Ф. 71348  
Несмеянов А. Н. 71517, 71596, 71748  
Неуворуева Е. М. 72352 Д  
Никандрова В. Н. 73471  
Ники 72198  
Никитин Е. К. 71890  
Никитин Н. И. 73264  
Николаев П. А. 71338  
Николаева В. Г. 72663, 72711  
Никольский Б. П. 71280  
Никулин К. В. 72483  
Нискава 71810  
Нитов А. 73403  
Новикова Е. Н. 72052  
Новикова Л. А. 70908  
Новоселова Л. И. 73400, 73401  
Номура 73546  
Норо 71672  
Носов В. Г. 70843  
Нота 72073  
Нохимовская М. З. 71977  
Нушев И. Х. 73440
- О**  
Обухова Л. К. 72035  
Обушинский Е. И. 73378  
Овадинович И. Я. 73436  
Овсянникова К. А. 71503  
Огава 71672  
Огава 72764  
Оганджанова С. С. 72474  
Огано 73100  
Огата 71587  
Огневич В. А. 73888  
Ода 71684  
Ода 72844  
Озеров Р. П. 71041 Д  
Окамура 71872  
Окамура 73651  
Окинн И. 73703  
Ольшанова К. М. 71910  
Омельченко Ф. С. 73307  
Онанченко Л. И. 73379  
Онда 71722  
Оплата Г. 73362  
Орлова М. П. 72394
- Ормонт Б. Ф. 71977  
Осипов Н. Б. 73480  
Островская Б. И. 72079  
Остроумов Г. А. 71278, 73790  
Осуги 71290  
Отакэ 71202  
Ото К. 72836 П  
Охата 70886  
Оцубо 70940  
Ояма 73836 К
- П**  
Павлов Г. М. 73307  
Павлов П. П. 72668  
Палладин М. Н. 70879  
Панишинская Н. М. 73925  
Пастухова Н. П. 72480  
Пауков А. Д. 73759  
Паушкин Я. М. 71701  
Пенкин М. А. 71208  
Пенкин Н. П. 70879  
Пентегов А. П. 73245  
Пентегова В. А. 73245  
Пенчев П. 72497  
Перевалова Э. Г. 71596  
Перегулов Г. В. 70908  
Переяслова Д. Г. 72079  
Перова Н. И. 71512 Д  
Перфилов Н. А. 70864  
Петелина В. С. 72631  
Петрашень В. И. 71941  
Петренко А. М. 72474  
Петров А. А. 70767  
Петрова Л. Н. 72052  
Петровский Ю. В. 73797  
Пешкова В. М. 71915  
Пинес Б. Я. 71130  
Плотровский Г. Л. 71479  
Питерских Г. П. 73827  
Платова И. К. 71745  
Подшивалов И. А. 71474  
Подшивалов Ю. А. 71474  
Покровская Г. А. 72886  
Полевая Н. И. 71434  
Полосин В. С. 70812  
Полотебнова Н. А. 71980  
Полукаров Ю. М. 71289  
Полякова А. А. 72711  
Полякова Е. М. 71118  
Пономарев А. Н. 72037  
Пономарева Е. Н. 71890  
Попов Е. М. 71764  
Предтеченская И. А. 72886  
Приклонский В. А. 71480  
Просвиринов В. И. 71125  
Протас Л. Е. 72511  
Пышкина А. А. 71929
- Р**  
Рабинович И. Б. 73387  
Рабинович Р. Ш. 71958  
Равикович С. Д. 71060  
Ракчев А. Д. 71511  
Рапорт И. Б. 72710  
Раутан С. Г. 72098  
Рахматуллин Ф. А. 72449  
Рачинский В. В. 71347  
Ребиндер П. А. 71368  
Ревзина Ф. С. 72434
- Редька О. А. 71024  
Реньо П. 71081  
Родионова Н. П. 71764  
Розен Б. Я. 72238  
Ройтер И. М. 71149  
Романова В. М. 71067  
Ростоцкая Н. М. 71974  
Рублева М. А. 70814  
Румянцева Н. Ф. 73259  
Рыбкина Л. А. 72885  
Рюхина Т. П. 70810  
Рябчиков Д. И. 71989
- С**  
Сабурдо Г. А. 73390  
Савин М. И. 72615  
Савинов Б. Г. 72070  
Савинцев П. А. 71327  
Сагара 73606  
Садатика К. 73640 П  
Сазонова В. А. 71748  
Самгуси 73120  
Сайно 71256  
Сайто 71988  
Сакан 71683  
Сакакибара 73322  
Саканомото 72189  
Сакураи 73694 П  
Салун И. П. 73516  
Самсонов Г. В. 72065  
Сандомирский В. Е. 71217  
Сарахов А. И. 71334  
Сатарин В. И. 72537  
Сато 72277  
Сато С. 72362 П  
Сатоми 71820  
Саттар-заде И. С. 71781  
Святков С. Н. 73875  
Сегалова Е. Е. 71368  
Сейферт Г. В. 71388  
Секинэ 71462  
Секита 72421  
Селезнева Н. А. 71631  
Селюнина Т. Н. 72716  
Семечкина А. Ф. 73242  
Серингюлян В. В. 72513  
Сесорова В. Н. 72394  
Сибано 71696  
Сибасаки 73441  
Сибата 71304  
Сигэно 71284  
Сидельниковская Ф. П. 71876  
Сидоров Н. К. 72664  
Симязу 73605  
Синицын В. И. 72156  
Сири 71267  
Сирази 72417  
Ситидин 73431  
Скришевский А. Ф. 71060  
Слободин Я. М. 71631  
Слонимская Е. З. 72434, 72436  
Смелянский И. С. 72375  
Смилга В. П. 71217  
Смирнов А. Д. 70804  
Смолюков Н. А. 71033  
Снегирева А. К. 73259  
Собоко М. Я. 72020  
Собуз 72900
- Соколов Н. Н. 71170  
Соколова А. А. 72639  
Соколовская А. И. 72098  
Солдатенко Б. Т. 73066 Д  
Сомня 71879  
Сонэ 71400  
Сотсков Б. С. 73869  
Сочеванова М. М. 71896  
Спасева Н. 71297  
Спирidonов В. П. 70926  
Спицын В. И. 70799  
Способная А. Н. 71944  
Ставрокская В. И. 71725  
Стендер В. В. 72312  
Степухович А. Д. 71165  
Стеценко Б. Н. 72102  
Столярова Е. И. 71419  
Стрелов К. К. 72467  
Строганов Е. Ф. 72377  
Стромберг А. Г. 71929  
Суга 72442  
Сугавара 72159  
Сугито Ю. 72836 П  
Суджия В. С. 73397  
Судзуки 71777  
Судзуки 72277, 72278 П  
Судзуки 72419  
Судзуки С. 73635 П  
Сумарокова Т. 71153  
Сумикава 73270  
Суту 71507 К  
Сучков А. И. 71032  
Сушинский М. М. 72098  
Сыч П. К. 73436  
Сэки 72411  
Сэнда 73270
- Т**  
Табачкий И. А. 71474  
Табай 73610  
Тага 71817  
Тагами 72446  
Тадзика 72033  
Такан 72046  
Таками 71872  
Таката 71873  
Такахаси 71679  
Такаяма 72063, 72064  
Такаяма 72076  
Такэда 72413  
Такэда 73302, 73303  
Такэн 72278 П  
Такэмото 72046  
Такэта 71096  
Такэта 71097  
Такэути 72063  
Талалаева Е. В. 71033  
Талмуд С. Л. 73267  
Танабэ 73122  
Танабэ 73694 П  
Танака 72086  
Тананаев И. В. 71388  
Таниока 73060  
Танияма 71873  
Таран П. Н. 71180  
Таранчук М. Л. 73304  
Тарасов В. В. 72377  
Тацумото 71902  
Твердохлебов Л. С. 73372, 73386  
Тейтельбаум Б. Я. 72150
- Теодорович Г. И. 71476  
Терентьев А. П. 71718  
Тиличев М. Д. 72027  
Титов А. В. 71152, 73718  
Титов М. А. 72888  
Ткаченко А. Н. 71957  
Тодес О. М. 71347, 73788  
Толстякин Н. И. 71483  
Толстой Н. А. 71007  
Томита 71676  
Томияма 73330  
Томода 72042  
Томсон Н. М. 73919  
Топорев А. С. 72212 К  
Топчиев А. В. 71632, 71633, 71701  
Топчиева К. В. 71224  
Торф С. Ф. 71691  
Тояма 73302, 73303  
Травина Н. Т. 70955  
Трофимов А. В. 71463  
Туркевич Н. М. 71901  
Туркельтауб Н. М. 71343  
Туромшина У. Ф. 72312  
Тыкачинский И. Д. 72394  
Тэрасима 71842  
Тюняев Б. В. 73259
- У**  
Укан 71766  
Умэдзав 71609 К  
Унгуриан П. Н. 73471  
Урабэ 73441  
Урусибара 71608 К  
Усатюк М. 73540  
Утида 72764  
Уэмонносукэ 71098
- Ф**  
Фабрикант Т. П. 73132 Д  
Фабрицы А. 71562  
Фастовский В. Г. 73797  
Федорова А. В. 71504  
Федоренко Н. В. 70878  
Федосев П. Н. 72019, 72020  
Федотова Р. Д. 72480  
Фирсова Ю. Ф. 72030  
Фоменко О. С. 72635  
Фомин В. В. 71088  
Франк-Каменецкий В. А. 70968  
Френкель А. С. 72434, 72436  
Френкель П. Я. 73654, 73668  
Фролов-Багреев А. М. 73467  
Фудзин 71682  
Фудзимура 73263  
Фудзита 71262  
Фудзита 73605  
Фукумори 72473  
Фурукава 73048  
Фурукава Т. 73633 П  
Футацуги 72211  
Фын Синь-уэ 71513
- Х**  
Хагивара 71810



# Асторский указатель

Хагхира 73525  
Хазанова Н. Е. 71155  
Халецкий А. М. 71702

Халилов А. Ю. 71019  
Халиф А. Л. 72716  
Хамагути 71446  
Хамагути 71902

Хамада 71679  
Хара 71886  
Хара 72001  
Харада 72276  
Харасима 71077

Хасимото 71782  
Хасимото 71872  
Хасэгава 72900

Хаттори С. 72799 П  
Хачуда 71842  
Хейфец Б. М. 72710  
Хейфец В. Л. 72326

Хибки 73605  
Хигаси 73610  
Хазанишвили И. Г. 72456  
Хинт И. 72450  
Хисиди 71672  
Хованова А. М. 72668

Ходаков Ю. В. 70832 К.  
70833 К  
Хожаннов Н. П. 71474  
Холодов В. Н. 71470  
Хорни 71683  
Хромов-Борисов Н. В.  
71691, 71729

Хуан Юань-хун 72008  
Хуни Мин-лун 71516

## Ц

Цветков Л. А. 70832 К,  
70833 К

Цзэн Гуан-фан 71843  
Цой Сам Ел 71458  
Цубаки 71886  
Цудзи 71202  
Цудзи 72189  
Цукуи 71869  
Цуно 72445  
Цурута 71869, 73100  
Цуцун 71282, 71283

## Ч

Чайковская А. Д. 73468  
Чатынян Л. А. 72736  
Чедаева Ю. С. 73627 Д  
Чепур Д. В. 71024  
Черкасов Ю. А. 72122  
Черкасова Е. М. 71688  
Чернов С. 73309  
Чернышев В. В. 72406  
Чертков Я. Б. 72723  
Чжан Синь 71843  
Чибисова О. С. 73372,  
73386  
Чигалик Я. 72023  
Чмутов К. В. 71910,  
72156  
Чубук З. Ф. 71490

Чупахия М. С. 71463  
Чуфарова И. Г. 72318  
Чхе Юн-Сик 71514

## Ш

Шабарова Н. Г. 71468  
Шакин А. Н. 73359  
Шамов В. П. 70864  
Шапакидзе В. Н. 72499  
Шапиро Р. И. 72201  
Шаповаленко С. Г.  
70832 К, 70833 К  
Шаповалов Ю. М. 71175,  
71176  
Шарифов К. А. 71107  
Шарков Ю. В. 71429  
Шаталов А. А. 70994  
Шатенштейн А. И. 70908  
Шатилов А. В. 71007  
Шафир А. И. 73925  
Шахтин Д. М. 72431  
Шварцман В. П. 71343  
Шевченко М. А. 71490  
Шези А. 71081  
Шени В. Б. 73814  
Шембор М. И. 72615  
Шемьякин С. Н. 73875  
Шерман Ю. Г. 71225  
Шингирин Д. Н. 70932  
Шихер М. Г. 72885  
Шихиев И. А. 71755  
Шиншин К. Н. 73820  
Шиншина О. В. 71494

Шишловский А. А. 72125  
Шмаева Т. М. 71596  
Шмуклер К. А. 72434  
Шнеерова Р. Н. 73766  
Шойхет М. Г. 72335  
Шор Г. И. 73766  
Шорыгина Н. Н. 73242  
Шостаковский М. Ф.  
71876

Штаерман Ю. Я. 72527  
Штединг М. Н. 73081  
Шубников А. В. 70947  
Шултин А. И. 73702  
Шумахер Л. Л. 72480  
Шэрер 71142

## Щ

Щербин С. С. 71474  
Щербов Д. П. 71921  
Щукарев С. А. 71404  
Щустров В. 73540

## Э

Эвальд Е. А. 72901  
Эдемский В. М. 73892  
Элнзон М. 72508  
Энглин Б. А. 72725  
Энден В. М. 72530  
Эпштейн Д. А. 70832 К,  
70833 К  
Эрлих Б. 72680  
Эфрос Л. С. 71729

## Ю

Юн-Пин К. 71224  
Юрист И. М. 72030  
Юрковская О. А. 73526  
Юруги 73286  
Юсупов К. Ю. 73915  
Юшко С. А. 71509 К

## Я

Яги 71142  
Яковлев А. Г. 72502  
Яковлев Б. В. 73943  
Якубсон С. И. 72237  
Ямагути 71371  
Ямагути 72099  
Ямада 71591  
Ямада 72883  
Ямадзи 72085  
Ямадзи 73055  
Ямamoto 71895  
Ямаути 72414  
Ямпольский Н. Я. 73371  
Яна 71979  
Янасе 72891  
Янасе 73610  
Янкелев Л. Ф. 72506  
Яроцкий Л. А. 71485,  
71486  
Ясный А. М. 73310  
Ясумори 71309  
Ясуэ 71682  
Яшунский В. Г. 71718

## А

Abbott E. C. 73237 П  
Abdine H. 71899  
Abe H. 70919  
Abel E. 71173, 71177  
Abilit E. R. 72221  
Abrams E. 72897  
Accardo C. A. 71008  
Ackermann A. 73773 П  
Ackermann G. 73773 П  
Acervos A. 73815  
Adam-Briers M. 71572  
Adamec E. 73481  
Adams E. F. 73896 П  
Adams G. A. 73249  
Adams I. C. 73567  
Adams J. R. 72855 П  
Adams M. L. 71963  
Adams R. 71539  
Adams W. J. 71804—  
71807  
Adant M. 70770  
Addink N. W. H. 71923  
Adhya R. N. 71785, 71786  
Adkins H. 71681  
Adolph G. 73857 П  
Aggarwal J. S. 72029,  
73178  
Ahmad T. 71753  
Ahmed Mustafa 71740  
Akerström A. 71216  
Aka-ud-din A. 73661  
Albrecht G. 73621

Albrecht H. O. 71010  
Albrecht W. L. 72240  
Alburn H. E. 73421 П  
Alderson W. L. 72256 П  
Alexander P. 71243, 73917  
Alexy J. 72223 К  
Aleykuty A. A. 71711  
Algeri E. J. 72951  
Algren A. B. 73921  
Allabert C. 72864  
Allard J. 71784  
Allbright C. S. 72629  
Allen C. F. H. 71598  
Allen E. R. 73226 П  
Allen H. 73935  
Allen R. J. L. 73631 П  
Allen R. R. 72180  
Almond L. H. 72240  
Alsbury A. 73350 П  
Alt B. 71384  
Amaldi E. 70868  
Amati D. 70869  
Ambler E. 71030  
Amelincx S. 71037  
Amerine M. A. 73511  
Ammann-Brass H. 71248  
Ammar I. A. 71302  
Ammon R. 70790  
Amphlett C. B. 72130  
Amundson N. R. 73832  
Anand N. 71735  
Anandaswamy B. 73620  
Anantkrishnan C. P.  
73556

Anastasi A. 72055  
Andél O. 72867  
Anderegg G. 71411  
Anders E. 70851  
Anders H. 73550  
Andersen W. H. 71065  
Anderson E. L. 71275 П  
Anderson F. F. 72207  
Anderson R. A. 73402  
Andersson R. H. 73260  
Andrews W. 71541  
Andriak K. 71613 К  
Andrzejewski R. 72482  
Angelescu E. 73319  
Angeletti E. 71826  
Angeli J. 71408  
Angelillo B. 73566  
Anliker R. 71800, 71801,  
71802  
Anselm W. 72464  
Anthony W. R. 72629  
Anthony C. 73949 П  
Antoniani C. 73578  
Applano M. 72492  
Apreotesel C. 72034  
Arbiter N. 71325  
Archibald F. M. 73838 П  
Ardern E. 72591  
Ardon M. 71183  
Arens J. T. 71625  
Argyle A. 71926  
Arison B. H. 72066  
Armstrong D. M. G. 71892  
Armstrong G. P. 72813 П

Arnold J. H. 72234  
Arnold R. G. 71697  
Arnold R. W. 73947 П  
Arregui Echeverria G.  
73784  
Arvin J. A. 73219 П  
Asche R. E. 73078  
Ashworth M. R. F. 71603  
Aston J. G. 72202  
Athavale V. T. 71983  
Atkins K. R. 72158  
Atwood M. T. 71650  
Aubertin P. 71996  
Aubry M. 73288  
Auclair B. 73484  
Aulet M. 73485 К  
Aumercler P. L. 73033 П  
Auriemma A. 73582  
Ausloos P. 71232  
Aussedat R. 72776 П  
Austerman S. B. 70986  
Austerweil V. G. 71628  
Auterhoff H. 70793  
Avens A. W. 71997  
Averbach B. L. 71016  
Awad S. A. 71302  
Awshalom M. 70847  
Ayers C. W. 71885  
Ayers R. W. 73778 П  
Ayres J. C. 73594, 73602

## В

Baak T. 71135  
Babad J. 73573

Babcock J. C. 71798  
Babinski A. 73239 П  
Bachman B. 73323  
Bachman G. B. 71650  
Bacquet E. H. 73821  
Badger W. L. 73834 К  
Baenziger N. C. 70966  
Bafna S. L. 71222  
Bagnulo R. 73561  
Bailey D. 71756  
Bailey M. E. 73613  
Bain O. 70900  
Baines J. R. T. 73708  
Bair W. G. 72685  
Bak T. A. 71094  
Bakajeva E. M. 73268  
Baker B. M. 71919  
Baker G. A. 73511  
Baker J. M. 70850  
Baker J. W. 71568, 71569  
Baker T. T. 72841  
Bakker A. 71366  
Balasinski T. 72909  
Baldassini L. 73880  
Baldi G. 73908  
Baldwin D. E. 71204  
Baliah V. 71711  
Ball C. O. 73588  
Ballantine D. S. 71244  
Ballard J. H. 73793  
Ballard S. A. 72780 П  
Ballczo H. 71955, 71959  
Balling Z. 72426

Авторский указатель

- Ballman R. L. 73161 II  
 Banchoero J. T. 73834 K  
 Bandelin F. J. 72036  
 Banerjee S. 71975  
 Banes D. 72950  
 Banks A. 73604  
 Banks E. 71018  
 Banks H. O. 71082  
 Banwart G. J. 73602  
 Bär F. 72297  
 Baranger P. 71731  
 Barber R. P. 72861  
 Barbera A. 72903  
 Barclay L. R. C. 71663  
 Bardhan J. C. 71785, 71786  
 Bardocz A. 72104  
 Barella A. 72904  
 Bariana D. S. 71746  
 Barker C. J. 73463  
 Barlow G. B. 71776  
 Barnell H. R. 73537  
 Barnes R. 70860  
 Barnes R. A. 71552  
 Barnes R. F. 70862  
 Barnett G. A. 71972  
 Barns R. W. 72756 II  
 Baroni G. 70868  
 Barr D. A. 71771  
 Barrer R. M. 71948  
 Barrow G. M. 71265, 71266  
 Bart J. C. 72672  
 Bartlett J. C. 72000  
 Barton D. H. R. 71527  
 Barton H. K. 72744  
 Barton J. W. 71665  
 Bartusch W. 73512  
 Baruch M. 71357  
 Baruel P. 71103  
 Bateman L. 71184  
 Bateson S. 72397  
 Bátori M. 73127 K  
 Batzer H. 73666  
 Bauer K. 72985 II  
 Bauer W. H. 71356  
 Baumann F. 72860 II  
 Baumgardner L. H. 71439  
 Baumgärtel E. 71393  
 Baush E. R. 73600  
 Bavink B. 70824 K  
 Bayer O. 73069 II  
 Bayle J. L. 72624  
 Bayliss N. S. 70905  
 Bažant V. 71759  
 Beach R. 73109  
 Beachell H. C. 70901  
 Beachem M. T. 71552  
 Beard C. S. 73889  
 Beardsell W. A. 73228 II  
 Bearman R. J. 71072  
 Beattie J. R. 70995  
 Beaver D. J. 73345 II  
 Beck G. 73108  
 Beck W. J. 73567  
 Beckel C. L. R. 70890  
 Becker F. 72496  
 Becker G. 72285  
 Becker G. 73771 II  
 Behan L. J. 73747  
 Behr J. 71244  
 Behrens W. U. 72282 II  
 Beidler E. A. 72264 II  
 Beke D. 72943  
 Bell A. 72767 II  
 Bell R. P. 71603  
 Bell S. H. 73211  
 Beltrán J. 71386  
 Benda L. 72430  
 Bender M. J. 72683  
 Benedetti-Pichler A. A. 72094  
 Benenson R. E. 70867  
 Bennett H. 72398  
 Benson G. C. 71361  
 Bent H. A. 71410  
 Bentov M. 71693  
 Beregi L. 72763  
 Berge R. 71784  
 Bergen R. L. 71276 II  
 Berger J. 71814  
 Berger T. 73277  
 Bergman E. P. 71706  
 Bergmann E. D. 71693, 71770  
 Berisso B. 71965  
 Berkhout H. W. 71945  
 Berlingozzi S. 71345  
 Bernatons J. 72043, 73435  
 Bernhard P. 73207—73209  
 Berson J. A. 71592, 71821  
 Bertaud S. M. 72154  
 Bertaut E. F. 70936, 70941  
 Bertl C. 73326  
 Bertl V. 72708  
 Bernam E. C. 71987  
 Betts E. E. 71663  
 Betts R. H. 71178  
 \* Bevan C. W. L. 71581, 71582  
 Bevington J. C. 71542  
 Bewley T. 72813 II, 72814 II  
 Beyersdorfer P. 73907  
 Bhaduri A. S. 71906  
 Bhagat S. M. 71073  
 Bhar B. N. 70927  
 Bhat R. V. 73252  
 Bhatia H. S. 73551  
 Bhodhiprasart S. 73315  
 Biatas T. 70765  
 Bibb C. H. 72280 II  
 Bickel A. F. 71625  
 Bieler M. G. 72412  
 Biener B. 72860 II  
 Bier G. 71855  
 Bilous O. 73832  
 Binet L. 70789  
 Binko I. 73653  
 Binoun L. 71179  
 Bird R. T. H. 72192  
 Birks L. S. 72116  
 Birrell K. S. 71352  
 Bisi A. 70855  
 Bite P. 70830 K  
 Bittel A. 73819  
 Bjornson A. 71638  
 Blackwood R. K. 71620 II  
 Blair G. E. 72144  
 Blank I. 71770  
 Blanquet A. 72518  
 Blatt F. J. 71015  
 Blažek J. 72948  
 Blažek L. 73106  
 Bleaney B. 70850  
 Bleuler E. 70856  
 Blinn R. C. 72295  
 Bloch J. B. 72006  
 Blodgett K. 72215 II  
 Blom A. V. 72658  
 Blömer J. 71143  
 Blomquist R. F. 73119  
 Blondel 73924  
 Blondiau L. 72501, 73504, 72526  
 Blué R. D. 72354 II  
 Boas N. 73725  
 Bodrański B. 71652  
 Böckmann K. 72847 II  
 Bockcock K. L. 72205  
 Bode H. 70960  
 Bodl E. 73097  
 Boeke J. E. 72210  
 Bogan E. J. 71888  
 Bogdandy L. 71122  
 Boggs J. E. 71083  
 Bohlmann F. 71835, 71836  
 Böhm W. 72196  
 Böhme H. 71191  
 Bomer J. F. 72514  
 Bohne A. 72985 II  
 Bolt H. G. 71818  
 Boitard J. 71666  
 Bolla J. 70964  
 Bolgiani A. 72865  
 Bolsinger O. 72129  
 Bond G. R. 72028  
 Bonnet F. 71645  
 Bonnet F. C. 72913 II  
 Booker C. J. L. 70978  
 Boos W. 72250 II  
 Boothe J. H. 72974 II  
 Boozer C. E. 71560  
 Bor G. 71396  
 Bqrdet R. 73079  
 Borelli T. 72699  
 Borlaug E. T. 71837  
 Bornschein G. 72487  
 Borruso D. 73269  
 Börsig F. 73711  
 Bose A. N. 71363  
 Bosshart C. 72845  
 Boström S. 73054  
 Botham G. H. 73769 II  
 Bothner-By A. A. 70922, 71590  
 Bouby L. 71242  
 Boulet M. C. 73753  
 Bourjol G. 72078  
 Bove D. 71824  
 Bovey L. F. H. 72103  
 Bowen E. V. 72814 II  
 Bowerman F. R. 72575  
 Bown M. G. 70957  
 Bowtele J. N. 73692 II  
 Bozsal I. 71961  
 Bozza G. 71342  
 Bracewell R. N. 70945  
 Brackenbridge C. J. 70905  
 Brackman W. 71602  
 Bradbury J. H. 71936  
 Braddock W. 71464  
 Brader J. J. 71655  
 Bradley B. W. 72659  
 Bradstreet S. W. 72407  
 Brady D. E. 73592  
 Bragg W. L. 71848  
 Bramlett W. P. 72389  
 Bramwyche P. L. 72814 II  
 Brand B. P. 71362  
 Brandmüller J. 72101  
 Brandt E. 71615 II  
 Brandt K. 73684 K  
 Brannock K. C. 71636  
 Branson C. D. 73898 II  
 Brauer G. 71137  
 Bräutigam C. 72461  
 Brecht W. 73274  
 Breckheimer W. 72311  
 Breckon C. 73708  
 Breitenbach J. W. 71852  
 Bremner J. G. M. 72808 II  
 Brems U. 72197  
 Bretschneider H. 71738, 72804 II  
 Brewer L. 71115  
 Bricard 73924  
 Briggs L. H. 71841  
 Brindley G. W. 70970  
 Brink J. A. 71703  
 Brisi C. 70958, 72498  
 Britton S. B. 71717  
 Brizon J. M. A. 72230 II  
 Broadhurst J. W. 73893  
 Broche A. 71603  
 Brockmann H. 71889  
 Broder J. D. 70996  
 Brodhag A. 71589  
 Brody F. 72852 II, 72853 II  
 Brooker L. G. S. 73002 II  
 Brooks B. T. 72690  
 Brooks R. F. 71123  
 Broom R. F. 72157  
 Brosch E. 72327  
 Brosi A. R. 71083  
 Brouardel J. 71495  
 Brouillet P. 71293  
 Brower K. R. 71539  
 Brown C. O. 72268  
 Brown H. C. 71528, 71583, 71584  
 Brown N. A. 72269  
 Brown P. C. 71875  
 Brown R. B. 72686  
 Browning L. M. 72246 II  
 Bruckner H. 72632  
 Brueckner K. A. 71048  
 Brull W. A. 70849  
 Brummack G. 73193  
 Bruni G. 70982  
 Brunner H. 73104  
 Bruylants A. 71608  
 Bryan C. C. 73030 II  
 Buchanan A. S. 71337  
 Buchta E. 71789, 71790  
 Buckler S. A. 71641  
 Bucur R. 72026  
 Buddemeyer B. D. 73527  
 Budnikov P. P. 72372  
 Buffet 73924  
 Buls M. 72612  
 Bukala M. 71158  
 Bukowska H. 73612  
 Bull A. W. 73115  
 Bungenberg de Jong H. G. 71366  
 Bunting A. L. 73233 II  
 Bunton C. A. 71193  
 Burden J. P. 71385  
 Burdese A. 70958  
 Burger A. 71762  
 Burgers W. G. 70780  
 Burgert B. E. 71662  
 Burgess J. H. 70924  
 Burgoyne J. H. 72734  
 Burkart W. 73125  
 Burke W. H. 71086  
 Burnett M. C. 73592  
 Burney J. D. 72550 II  
 Burrows L. A. 72941 II  
 Burton G. 73656  
 Burt B. P. 71237  
 Buser R. J. 70933 II  
 Bush J. H. 72574  
 Bush R. E. 71430  
 Businaro U. L. 70842  
 Busnelli A. 72903  
 Busse L. W. 72953  
 Butchart A. 72938 II  
 Butler K. H. 73689 II  
 Buurman D. J. 71520  
 Buzon J. 72698  
 Bye G. C. 71582  
 Bywater S. 71556

C

- Cady G. H. 71382  
 Cagniant M. P. 71603  
 Cahill J. M. 70891  
 Cahn R. S. 71531  
 Caille A. 72288  
 Cain B. F. 71841  
 Caldemaisous T. 72056  
 Callame B. 73720  
 Cambel A. B. 72718  
 Cambi L. 71397  
 Cameron C. J. 72289  
 Campbell D. H. 71767  
 Campbell H. A. 73420 II  
 Campell J. M. 73782, 73783  
 Canjar L. N. 71054  
 Cannon M. R. 73829  
 Canonica L. 71397  
 Cantor S. 71392  
 Capitani C. 73092  
 Capusan I. 73905  
 Carboni S. 71732, 71733  
 Carcamo Marquez V. 71823  
 Cardwell H. M. E. 71166  
 Carlson C. S. 72774 II  
 Carlson E. H. 70918  
 Carol J. 72950  
 Carroll R. M. 72137  
 Carruthers A. 73385  
 Carter D. S. 72140  
 Casanova J. C. 71416  
 Case J. M. 73014 II  
 Caserio F. F. 71574  
 Casey J. J. 71139  
 Cassatt W. A. 70871 II  
 Castagnoli C. 70868

# Авторский указатель

- Castañó A. 71386  
 Castañó E. 71386  
 Castells J. 71796  
 Castro N. F. 73337 D  
 Catlin W. E. 73143 II  
 Cattáneo P. 73316  
 Cawley J. D. 71825  
 Cegarra J. 72904  
 Centolani G. 72693  
 Čepelák J. 73191  
 Čermák B. 73128 K  
 Cerrone M. 72694  
 Cerutti G. 73577  
 Chabrier P. 71743  
 Chakravorty R. N. 72148  
 Chalfant G. 72807 II  
 Chamberlain O. 70868  
 Chamberlin J. M. 73161 II  
 Chapiro A. 71242  
 Chapman R. A. 72000  
 Charlesby A. 71239, 71243  
 Charlett S. M. 72907  
 Chatfield H. W. 73182  
 Chatt J. 71409  
 Chatten L. G. 71917  
 Chaudhri R. M. 72170  
 Cheljava L. 73327  
 Cheng Kuang Lu 71900  
 Cheng Yung-Shih 71854  
 Chester A. E. 72363 II, 72364 II  
 Chevallier R. 70964  
 Chien Jen-Yuan 71854  
 Chinmayanandam B. R. 71235  
 Chlup W. 73335  
 Chodorow E. 72484  
 Chopplin G. R. 71735  
 Chovin P. 73500  
 Chréten A. 71416  
 Christensen J. H. 71272  
 Christiansen T. G. 73830  
 Christillin L. 72944  
 Chu Ju Chin 71123  
 Chupp W. W. 70868  
 Chvalovský V. 71759  
 Ciobanu E. 73277  
 Cisney M. E. 71844  
 Civran G. 71477  
 Clabaugh W. S. 71381  
 Claff C. E. 71747  
 Claffey J. B. 73422 II  
 Clapp J. B. 71567, 71651, 71739  
 Clark L. W. 71186  
 Clarke R. M. 73930  
 Cleaver C. S. 71874  
 Cleaver G. H. 72235  
 Cleland J. E. 73413 II  
 Clements J. B. 71762  
 Clemo G. R. 70778  
 Cleret de Langavant J. 72149  
 Clinebens R. M. 72365 II  
 Cobb J. C. 71893  
 Cobb R. L. 71573  
 Cobb R. M. K. 73273  
 Cobble J. W. 71108  
 Cocagne J. 72458  
 Cochran E. L. 71561  
 Cochran W. 70946, 70948  
 Coffey C. A. 73232 II  
 Coffey W. D. 73067 II  
 Coheen D. W. 71844  
 Cohen J. H. 73669  
 Cohen S. G. 71557  
 Cohen T. 71821  
 Colnchelin G. 73639 II  
 Coker J. N. 71638  
 Colborne R. S. 71857  
 Coleman B. 72182  
 Coleman J. 72735  
 Collin R. N. 72221  
 Collins F. W. 71747  
 Colombo L. 73183  
 Colonge J. 71603, 71637  
 Combusu G. 72563  
 Common J. L. 73420 II  
 Comoy P. 71666  
 Compton J. 72861  
 Compton W. D. 70988  
 Comte J. 72472  
 Conia J. 71603  
 Conn G. K. T. 70995  
 Conden R. 71875  
 Conway B. E. 71241  
 Conway J. B. 71210  
 Conyne R. F. 73338 II  
 Cook A. A. 72898  
 Cook A. H. 70782  
 Cook J. G. 72236  
 Cook W. A. 73912  
 Cook W. O. 72550 II  
 Cooke M. D. 72813 II  
 Cookson R. C. 71527 II  
 Coombs E. P. 72592  
 Coovre H. W. 73138 II  
 Copenhagen J. W. 72830 II  
 Coppens W. C. 71981  
 Copson D. A. 73547  
 Corbett J. D. 71133  
 Cordec W. A. 73563  
 Cordier P. 70786, 71603  
 Cords H. 71831  
 Corey A. S. 71450  
 Corner W. D. 73871  
 Costa H. 73914  
 Costa Neto G. 72039  
 Coulson C. A. 70775  
 Couillaud P. 73439  
 Coursault J. R. 73728  
 Courtney J. J. 71695  
 Cousins E. R. 73315  
 Cowan C. L. 72140  
 Cowan H. D. 71407  
 Cowan M. R. 71990  
 Cowan R. E. 72402  
 Crafton C. 73695 II  
 Crathorn S. C. 27656  
 Crawford R. C. 70880  
 Creed K. E. 73056  
 Creely J. W. 73948 II  
 Cresswell W. T. 71891  
 Critchfield F. E. 72031, 72032  
 Cromble L. 71833  
 Crosby A. H. 71685  
 Crosby E. S. 72594  
 Crouch E. A. C. 73491 II  
 Crowe J. J. 73934  
 Crowther J. G. 70818 K  
 Crozier A. 72666  
 Csizsar B. 71976  
 Cummins R. K. 72544 II  
 Cunneen J. I. 71184  
 Cuveller G. 73288
- ## D
- Daasch L. W. 70928  
 Dadape V. V. 71395  
 Da Fano E. 73846 II, 73847 II  
 Dagron G. 71422  
 Dahl O. 73597  
 Dale G. H. 72753 II  
 Dalla Torre G. 73557  
 D'Alo R. P. 72696  
 Dalton A. J. 72116  
 D'Amico J. J. 73056  
 Dan T. 72738  
 Danby C. J. 71174  
 Danforth J. D. 72683  
 Dann J. R. 71705  
 Das M. S. 71983  
 Date W. B. 73620  
 Daudel P. 73680 K  
 Daul G. C. 72862  
 Dauschan W. 71968  
 David W. A. L. 72291  
 Dávidházy I. 70745  
 Davies A. G. 71537, 71597  
 Davies C. N. 71373  
 Davies C. W. 70777  
 Davis A. B. 73687 II, 73689 II  
 Davis H. G. 72185  
 Davis P. 71247  
 Davis T. 71598  
 Dawkins S. F. 72108  
 Dawson N. D. 71762  
 Dawson O. 73769 II  
 Day M. J. 72145  
 Dean L. E. 72679  
 Dean R. S. 72550 II  
 Debaisieux J. 71240  
 Decareau R. V. 73553  
 De Castro Ramos R. 73678  
 Deckenbrock W. 73437  
 Degeorges E. 72060  
 De Greve L. 72152  
 Deibner L. 73474  
 Delande N. 72069  
 Delaplane J. W. 72751 II  
 Delehouzee 73446  
 Del Grande R. 72694  
 Delmenico J. 72893  
 De Lorenzi F. 72071  
 Demay J. 73313  
 Demmel H. 71918  
 Denise F. J. 70951  
 Denison G. H. 72819 II  
 Denkwalter R. G. 71845  
 Dennis G. E. 71574  
 Depaduwa G. 72069  
 Derkosch J. 72088  
 Deschamps R. 73164 II  
 Deshmukh G. S. 71964  
 De Smet J. A. 73860 K  
 Destappes J. 72132  
 Deuel H. 71196  
 Devay J. 71934  
 De Vinzelles M. P. 73165 II  
 Devons S. 70845  
 DeVries R. C. 71136  
 Dew J. W. 72681  
 De Wolfe R. H. 71574  
 Dexter D. L. 71002  
 D'Eye R. W. M. 71385  
 Dhar M. L. 71735  
 Dhingra D. R. 73434  
 Dhopeswarkar G. A. 73543  
 Dialer K. 71856  
 Diamond H. 70860  
 Diaz R. 72915 II  
 Dibeler V. H. 71882  
 Dicke R. H. 72100  
 Dickey J. B. 73138 II  
 Dickens G. J. 70953  
 Diedrich P. 72963 II  
 Dierssen G. A. 73430  
 Dighe S. G. 72224  
 Di Giulio E. 73099  
 Dijkstra R. 71603  
 Dimler R. J. 71194  
 Di Modica C. 71826  
 Dimond H. L. 71686  
 Dingle R. B. 71011  
 Dinneen G. U. 72629  
 Dios López González J. 71332  
 Dirac P. A. M. 70885  
 Dirnberger L. A. 72255 II  
 Dirschel W. 70790  
 Diserens P. 72873  
 Distèche A. 71285  
 Dixit V. K. 71363  
 Dixon W. T. 72234  
 Djukić-Jovanović J. 73409  
 Dobovšek B. 70846  
 Doeringer R. C. 72774 II  
 Dohrn M. 72963 II  
 Doležal J. 71969  
 Doležal B. 73751  
 Dommann G. 72463  
 Donahue W. E. 71623 D  
 Donald M. B. 70783  
 Donnelly H. G. 71151  
 Donohue D. A. 73801  
 Donohue W. J. 73844 II  
 Doppler G. 71955, 71959  
 Dorp D. A. 71625  
 Dörries A. 71191  
 Dorset B. C. M. 72899  
 Dosier J. P. 73296 II  
 Dostrovsky I. 71199  
 Douglas A. M. B. 70953  
 Douglas A. S. 70948  
 Downey W. F. 72787 II  
 Doyle F. P. 71828  
 Doyle W. T. 70866  
 Dragăanu Ș. 71502  
 Dragokoupl J. 72111  
 Drake G. L. 72896  
 Dreniak E. E. 73600  
 Deschamps R. 73164 II  
 Druet J. 72838 II  
 Drummond F. E. 73776 II  
 Dryden H. L. 71662  
 Dryš B. 73083  
 Dublin M. 72776 II  
 Dubois J. E. 71603  
 Dubernell G. 72343  
 Dubravkova L. 71822  
 Dubuisson M. 71285  
 Ducher S. 71649  
 Duclos D. P. 72175  
 Dudley F. B. 71382  
 Duffin G. F. 71727  
 Dufrasse C. 71603, 71737  
 Dugdale J. S. 72147  
 Dugl Z. 73710  
 Duguet R. 72776 II  
 Duijffes W. 72230 II  
 Dulac J. 70941  
 Dunbar H. C. 72640  
 Duncanson L. A. 71838  
 Dundovic J. F. 73872  
 Dunkley W. L. 73507, 73558  
 Dunlop P. J. 71254  
 Dunn H. C. C. 73237 II  
 Dupont J. 72132  
 Dupuis T. 71904  
 Durbetaki A. J. 72059  
 Duriez M. 72528  
 Durif A. 70961  
 Däring G. 72880  
 Durr G. V. 71603, 71673  
 Dürst A. 72888  
 Dutt A. 71455  
 Dutta Roy S. K. 72119  
 Dux E. F. W. 73399  
 Dworkin D. 73105  
 Dwyer F. P. 71399  
 Dymling E. 73262
- ## E
- Eberhard L. 73246  
 Ebert A. 72717  
 Ebline S. 71674  
 Edgerton J. H. 72185  
 Edler W. 71741  
 Edmonds M. D. 72041  
 Edmondson J. E. 73563  
 Edwards A. J. 72771 II  
 Edwards D. C. 73052  
 Edwards K. A. F. 72689  
 Edwards M. H. 72158  
 Edwin E. E. 71537  
 Egan E. P. 71273  
 Eggenberger D. N. 72180  
 Eggers D. F. 71382  
 Egli R. A. 72090  
 Ehman P. J. 72253 II  
 Ehrenpreis S. 71877  
 Ehrlich G. 71333  
 Ehrlich P. 71380, 71384  
 Eichhorn J. 73931  
 Eichler E. 70848  
 Eichler F. 73222 II  
 Elgo D. P. 72235  
 Eisenlohr H. 70881  
 Eisenlord W. J. 70816  
 Elstert B. 71603  
 Ekspang A. G. 70868  
 Elbaum C. 71036  
 Elder T. H. 73334  
 Elkin E. M. 72242  
 Eller H. 70977  
 Ellington M. 73147 II  
 Elliott J. R. 72802 II  
 Elliott R. 73389  
 Ellis S. R. M. 73818  
 Ellison F. O. 70892  
 Elphimoff-Felkin I. 71603  
 Elsdon W. 71541  
 Elstermann P. 73070 II



# Авторский указатель

- Elstow W. E. 73656  
Enatsu H. 72984 **II**  
Endres R. 73158 **II**  
Engelbrecht A. 71210  
Engelhardt C. L. 73189  
Englert W. J. 71141  
Enyedy R. 72328  
Epelboin I. 71293, 72319  
Epsztajn R. 71639  
Erbe W. W. 72134  
Erdey L. 71182  
Erlander S. N. 71359  
Ernest I. 71617 **K**  
Esanu F. 73319  
Escalles E. 73076, 73089  
Eschmann H. 72047  
Escher E. E. 72108  
Esenwein P. 72500  
Eskew R. K. 73422 **II**  
Espy H. H. 71575  
Essex C. D. 73616  
Étienne A. 71603, 71737  
Eugster H. P. 71449  
Evans A. A. 73936  
Evans E. A. 72743  
Evans E. M. 73185  
Evans F. J. 71757  
Evans H. C. 71365  
Evans J. W. 72160  
Evans L. W. 72214 **II**  
Evans R. 72384  
Evans T. W. 72674  
Evans U. R. 73699  
Evva F. 71370  
Eyman K. 72531
- F**  
Fabre G. 73082  
Fabre R. 72082, 72469  
Fabrliczky I. 73626 **K**  
Fabuss B. 70892 **K**  
Fackert W. 72231 **II**  
Fage L. 71495  
Fajkos J. 71799  
Falcotet R. 71637  
Faldik H. 72875  
Falkof M. M. 72012  
Fan C. Y. 71428  
Fan H. Y. 70993  
Fanderlik M. 72392  
Farafanow W. 72627  
Farber E. 73150 **II**  
Farmer E. H. 71653  
Farmer J. B. 70898  
Farmer R. H. 71788  
Farmer V. C. 71519  
Farquhar R. M. 71435  
Farren A. 71346  
Fauché P. 71578, 71579  
Favre J. 72698  
Fayansoff G. 73589  
Fazio F. 72852 **II**  
Feldl F. 72039  
Feldman J. 71635  
Fello H. G. 72268  
Felkin H. 71603  
Fellers C. R. 73553  
Fellion Y. 71737  
Fenton A. H. 72947  
Ferguson L. N. 70806  
Fernandez Romero M. 72702
- Ferrari F. 72489  
Ferrin H. 73417 **II**  
Ferro A. 72701  
Fieder E. A. 73613  
Fields P. R. 70862  
Fierens P. J. C. 71571  
71572  
Filar L. J. 72816 **II**  
Fill M. A. 71610 **K**  
Findlay R. A. 72750 **II**  
Fink F. W. 73715  
Fink R. W. 71916  
Finkelstein A. 71087  
Finn S. R. 71669  
Fischer A. 73040  
Fischer E. 71713  
Fischer G. 72124  
Fischer H. 71303  
Fischer H. C. 72239  
Fischer K. 73941  
Fischer R. 73018  
Fisher H. L. 73038  
Fishlock D. J. 72316  
Fitzgerald P. 71192  
Fixman M. 71053  
Flaschka H. 71899, 71946  
71971  
Fleischhauer R. 72848 **II**  
Fleischer G. 73630 **A**  
Fleischer R. 73857 **II**  
Flemming H. 73111  
Flery P. J. 72823 **II**  
Fletcher G. L. 72785 **II**  
Floro M. 73569  
Flory P. J. 71850  
Floyd E. H. 72290  
Flügel W. 72888  
Fodor G. 71812  
Fonken A. E. 71798  
Fontanella L. 71536  
Ford J. F. 71653  
Fordenwalt F. 72879  
Foreman E. L. 72958 **II**  
Foreman J. K. 71990  
Forkner J. H. 73637 **II**  
Formstecher M. 73695 **II**  
Forrester C. R. 73721  
Forsyth G. 73656  
Fortess F. 72892  
Foster J. F. 71359  
Foster L. S. 70807  
Foulke D. G. 72586  
Fouré C. 73881  
Fourman D. 73895  
Fourmarier P. 70798  
Fourt L. 72906  
Fowler J. F. 72145  
Fowler R. D. 72770 **II**  
Fowles G. W. A. 71418  
Fox H. 73503  
Francini M. 71305  
Francis H. T. 72169  
Francé E. U. 71064  
Francot P. 73469  
Francutt F. 73205  
Frank R. H. 73011 **II**  
Frankl D. R. 70998  
Franklin J. W. 72235  
Franzen V. 71599  
Franzineti C. 70868  
Franzoso R. 72878  
Fraser R. R. 71768
- Fredericq H. 70798  
Freeman R. D. 71116  
Freeth F. A. 70761  
Freier R. 72578  
Freitag R. 72243  
Fresenius W. 71484  
Freudenberg K. 71677  
71713  
Frey H. 71797  
Frey H. M. 71174  
Fricke G. 71661  
Fricke H. 71238  
Fridrichsons J. 70976  
Fried J. 71809  
Friedel J. 70954  
Friedman A. M. 70862  
Friedman H. L. 71129  
Friel P. J. 71226 **A**  
Friplat J. 70801  
Froment M. 71293  
Frotz R. J. 73864 **II**  
Frutiger F. 72939 **II**  
Fuchs G. H. 73779 **II**  
Fuchs L. H. 71414  
Fuchs W. 72610  
Fujii T. 71723  
Fulton C. O. 72289  
Füner V. 73810  
Furlani C. 71320  
Furrer H. 73615  
Fuß K. 72087
- G**  
Gable M. W. 72660  
Gabor L. 73340 **II**  
Gac A. 73536  
Gadre G. T. 72272  
Galea J. M. 73299 **II**  
Gallatin M. H. 72576  
Gallo U. 72055  
Gallone S. 70842  
Gamrath H. R. 73234 **II**  
Garavini G. 73308  
Gard J. A. 70962  
Gardiner B. O. 72291  
Gardner D. 71839, 71840  
Gardner G. 70852  
Gardon J. L. 72162  
Garner C. S. 70920  
Garner F. H. 71111, 73818  
Garrels R. M. 71460  
Gattenmeyer J. L. 73719  
Gault H. 71603  
Gauthier J. 71383  
Gautier J. A. 71263  
Gavrilescu G. 73253  
Gawron O. 71551  
Gaylord N. G. 71716  
Gehauf B. 72012  
Gehrke C. W. 73592  
Gelpel L. E. 71695  
Gellings P. J. 71271  
Geloso M. 70827 **K**  
Gemmer E. 73204  
Gemppe A. 72969 **II**  
Gentsch L. 71384  
Geoffroy P. 73469  
Gerischer H. 71299, 71300  
Gerlich H. 73238 **II**  
Germain J. M. G. 73643 **II**  
Gerner F. 72812 **II**  
Gernert H. 73130 **D**  
Gerow C. W. 71761  
Gessler A. E. 73197  
Gessow I. D. 73756  
Ghisolfi G. 73210  
Ghosh A. C. 71786  
Ghosh A. K. 72148  
Ghosh S. 71181  
Gianola G. 72864  
Gibaud A. 71643  
Gilbert R. 71603  
Gilbert E. 72647  
Gibson J. W. 72580  
Gibson T. 73770 **II**  
Glepen W. A. 73168 **II**  
Giertz H. W. 73262  
Giquere P. A. 70900  
Gilbert G. A. 71344  
Gilbert J. A. S. 73926  
Gilbert O. 72205  
Gilchrist R. 71381  
Gillespie T. 71330  
Gillespy T. G. 73506, 73542  
Gilman H. 71761  
Gilpin W. 72700  
Gimm W. 71471  
Gindler J. E. 70862  
Ginstling A. M. 72372  
Girfalco L. A. 71050  
Giorowitz O. 72179  
Giubileo M. 73904  
Giudicelli R. 71743  
Giulea A. 73876  
Given P. H. 72057  
Gizycki F. 71750  
Gladel Y. I. 72666  
Glaess H. E. 72010  
Glaide (III) A. J. 71551  
Glaister R. M. 72133  
Glasner A. 72167  
Gleiser S. W. 70781  
Glick R. E. 70922  
Glicksman R. 71308  
Glines A. 71244  
Glöckler H. 72516  
Goble A. 71376  
Gobron K. 73037 **II**  
Goddard E. D. 71361  
Godridge A. M. 72153  
Goehring M. 71420  
Goering H. L. 71575  
Goheen D. W. 71844  
Goian E. 71931  
Goldberg A. A. 71689  
Goldenberg J. 70863  
Golden J. 71376  
Goldenberg L. G. 72385  
Goldfinger G. 71171  
Goldhaber G. 70868  
Goldhaber S. 70868  
Goldman P. 73810  
Goldschmidt B. 72216  
Goldstein I. S. 73243  
Gombás P. 70872  
Gonze M. 72304 **II**  
Gooding E. G. B. 73537  
Goodwin R. D. 72206  
Gorbach G. 71918  
Gorbach G. 73657  
Gord M. L. 72872  
Gordon E. 71603
- Gore R. T. 72345  
Goresline H. E. 73600  
Gosting L. J. 71254  
Gottschalk R. 72579  
Göttsche E. A. 73528  
Gould J. R. 71756  
Grabmaier J. 70973  
Gräbner E. 73870  
Gradi U. 73593  
Gradwell M. 71352  
Graf E. 70794  
Graham B. 73013 **II**  
Graham K. 71541  
Grange P. 72427  
Grant J. A. 72028  
Granville W. H. 73818  
Gräsböhl S. 71918  
Grassmann P. 72556  
Grabmann W. 73648  
Grazl E. 70788  
Green H. S. 71046  
Green J. 73487 **II**  
Green S. W. 72771 **II**  
Greenberg S. A. 71339  
Greenhalgh R. 71813  
Greenstein J. P. 70771  
Greer B. A. 72289  
Greer E. N. 73514  
Gregg S. J. 72374  
Gregor H. P. 71281  
Gregor I. K. 71188  
Gregory N. W. 71132  
Greig W. S. 73629 **A**  
Grenier J. W. 71928  
Greppin R. 72954  
Gresham T. L. 72798 **II**  
Gressman G. W. 72545 **II**  
Griffin C. E. 71619 **A**  
Griffith R. 72028  
Grigorovici R. 72109  
Grillot E. 71006  
Grimes F. A. 72208  
Griswold R. M. 73587  
Grobben N. 70849  
Grodzinski P. 72382  
Groenewald I. D. 71950  
Gross J. 72730  
Gross J. I. E. 72731  
Gronowitz S. 71534  
Gross P. H. 72877  
Gross S. K. 72164  
Grosse A. V. 71210  
Grossetti E. 71069  
Grossweiner L. I. 71233  
Grote H. W. 72673  
Grounds W. M. 72175  
Grove J. F. 71838  
Grove F. 71839, 71840  
Gruberski T. 71148  
Grubitsch H. 73701, 73709  
Grunmitt O. 71660  
Grunanger P. 71521  
Grüssner A. 72832 **II**  
Grzywnowicz J. 72482  
Gübel O. 71213  
Guillaume R. 70839 **K**  
Guillemin A. 72666  
Guillot 73019  
Gunther F. A. 72295  
Gupta A. S. 72029  
Gupta J. 72272  
Gupta M. 72953

# Авторский указатель

Guthmann K. 73920  
Guthrie J. D. 72896  
Gutmann V. 71322  
Guy J. 71545  
Guye F. 72496  
Guyot F. 72676  
Gwynn B. H. 71635

## H

Haack A. 72015  
Hache A. 73706  
Hackett R. 72686  
Hadwiger H. 72404  
Haddi D. 70899  
Haenni E. O. 72950  
Haensel V. 72673  
Hagberg S. 73520  
Hagemeyer H. J. 72792  
Hager B. O. 73280  
Hager K. F. 72755  
Haglund A. 73667  
Hahn M. 72048  
Hahn W. 72803  
Hahnemann H. W. 73802  
Haider S. Z. 71753  
Halm E. 71847  
Hájek B. 70834  
Hajel A. 73903  
Halász A. 70829  
Halász I. 72763  
Halberstadt J. 71625  
Hall A. J. 72871  
Hall C. C. 72715  
Hall D. S. 73225  
Hall D. S. 72679  
Hall G. E. 72618  
Hall J. F. 73466  
Hall N. 72320  
Hall R. M. S. 71090  
Hall R. T. W. 71111  
Halla F. 70966  
Halleux A. 71164  
Halme G. J. 73672  
Haltmeier A. 73858  
Halvorson H. O. 73497  
Ham E. A. 71845  
Hamann V. 73495  
Hamer G. J. 72510  
Hamer P. 73730  
Hamilton C. E. 71560  
Hamilton W. C. 70972  
Hammett L. P. 70772  
Hammond G. S. 71560  
Hamshire M. E. 73010  
Hamsik A. 70795  
Hand D. B. 73552  
Hanf M. 72303  
Hannaert H. 71571  
Hanover P. 73426  
Hansen P. 73913  
Hansen J. E. 72819  
Hanus V. 71314  
Happe A. H. 73693  
Happe W. 72881  
Harati I. 72051  
Harblson L. 73072  
Hardesty J. O. 72271  
Harding P. L. 73535  
Harding T. T. 72114  
Hardy E. 73541  
Hargreaves A. 70943

Hargreaves G. 73571  
Haring A. 81084  
Harman E. H. 72609  
Harman M. W. 73056  
Harnsberger H. F. 71561  
Harper E. A. 71385  
Harries J. G. 73584  
Harris B. L. 71331  
Harris F. E. 71056  
Harris H. J. 72294  
Harris J. 72991  
Harrison F. B. 72140  
Harrison G. R. 70880  
Harrison S. 73170  
Harrison W. N. 72403  
Harsányi K. 72943  
Hartig M. J. P. 72789  
Hartley F. D. 71862  
Hartman P. 71035  
Hartmann J. 71858  
Hartmann J. 71859  
Hartmann E. E. 73778  
Hartung H. O. 72565  
Harva O. 73350  
Harvey A. B. 73203  
Harvey B. G. 71375  
Harvey J. T. 71198  
Harvey M. P. 72806  
Haselton W. R. 73241  
Hasbrouck R. B. 72975  
Hashimoto S. 73087  
Hass G. 72106  
Haszeldine R. N. 71771  
Haugh R. R. 73585  
Hauman L. 70798  
Hausdorff H. 72107  
Hauser C. R. 71589  
Hauser E. A. 73045  
Hausmann E. 73813  
Havinga E. 71602  
Havlicek F. I. 70846  
Hayatsu R. 71791  
Hayden R. 72494  
Hayes L. P. 73419  
Hayward C. H. G. 72643  
Hazleton L. W. 73023  
Headington C. E. 72028  
Healy R. M. 71190  
Hearne G. W. 72777  
Hearon W. M. 71844  
Heberling H. 73705  
Hebert R. A. 70996  
Hedges E. S. 73738  
Hedrick T. I. 73563  
Hedffeller C. G. 71171  
Hegedus B. 72832  
Heger J. 71606  
Heggs T. G. 71569  
Heide K. 71358  
Heijmer G. B. 71223  
Heillingötter R. 73021  
Heim G. 73761  
Heinemann B. 73563  
Heinemann H. 72672  
Heinrich E. 72251  
Heinold G. W. 73842  
Heinrich B. J. 72028  
Heinrich E. W. 71450  
Heintzeler M. 72794  
Heinz D. M. 71018  
Heiskell R. H. 72940

Heiss L. 71313  
Hellas Z. 73590  
Hellmann H. 71763  
Helmus W. G. 72884  
Henderson I. H. S. 70898  
Henderson R. B. 71762  
Hendrich R. T. 72359  
Hendrich Z. 73590  
Hendry N. 73487  
Henin S. 71413  
Henket N. H. 73733  
Henley L. 73734  
Henley L. C. 72185  
Hennig A. 71326  
Henry E. A. 73255  
Hentrich W. 73158  
Herenguel J. F. 72358  
Herfurth O. R. 72383  
Hermann E. 72321  
Herr M. E. 71798  
Herreid E. O. 73563  
Herrmann W. M. 72642  
Hershey P. H. 73275  
Hertog H. J. 71520  
Herz J. E. 71809  
Herzog C. 73016  
Herzog S. 71389  
Heubel J. 71416  
Heukelekian H. 72594  
Heuschkel M. 72517  
Heuss R. 73456  
Heusser H. 71800  
Hewes F. W. 73719  
Heyl F. W. 71798  
Hezky V. 72415  
Hietanen A. 71452  
Higatsberger M. J. 72134  
Higgins E. B. 72931  
Higuchi T. 72953  
Hilditch T. P. 73306  
Hillenbrand H. 71704  
Hilton C. L. 73938  
Hine F. 71287  
Hinshelwood C. 71174  
Hiort E. 72535  
Hirahara E. 70923  
Hirakawa H. 70911  
Hirayama K. 70902  
Hirsch J. 72961  
Hirst J. 71581  
Hissink D. J. 70756  
Hjalmar E. 70861  
Hlavaček J. 73623  
Hobbs A. H. 73564  
Hoch A. 72337  
Hochstaetter J. 70826  
Hoeffle M. L. 72856  
Hoekstra H. R. 71414  
Hofer 72559  
Hoffmann O. 72357  
Hogarth J. W. 71399  
Hogg J. A. 71808  
Hogrebe K. 72503  
Höhne I. 71621  
Holbrook K. A. 71172  
Holden J. R. 70965  
Holland D. O. 71828

Holleck L. 71316  
Holman R. T. 73336  
Holmberg B. 71712  
Holme D. 71837  
Holness N. J. 71556  
Holroyd A. 71406  
Holtegaard K. 73430  
Honeycutt J. M. 71550  
Honig P. 73383  
Hönsch W. M. 73405  
Honzi J. 71830  
Hood A. 72805  
Hoot R. A. 72597  
Hopff H. 72833  
Hopkins J. 70852  
Hopkins J. I. 70880  
Horn H. 71943  
Horne R. W. 72589  
Hörner A. 73212  
Horner L. 71783  
Hornig D. F. 71065  
Horowitz J. 72388  
Horváth Z. 71131  
Horvick E. W. 73736  
Ho Tsue-Tuan 71854  
Houston D. F. 72177  
Houyez A. 72956  
Houyez J. 72956  
Hove J. E. 70986  
Howard A. 73068  
Howe M. A. 73600  
Howk B. W. 73143  
Howland A. L. 71445  
Huang Tah-Ho 72275  
Huber G. 71580  
Hubmann O. 72634  
Hübner W. 72321  
Hudson J. C. 73714  
Hudson R. P. 71030  
Huebner C. F. 71680  
Huesla L. J. M. 73200  
Huffman C. W. 71646  
Hull R. O. 72333  
Huls R. 71629  
Human J. P. E. 72173  
Hummel F. A. 71141  
Hunnikin C. 73855  
Hunsberger I. M. 71742  
Hunt G. H. 73871  
Hunter I. R. 72177  
Hurd C. D. 71646  
Hussein K. 73716  
Hutton J. F. 72740  
Huyberegts S. 71164  
Huyskens P. 71240  
Hwang Jenn-Lin 70981  
Hyndshaw A. Y. 72562  
Hymann M. 73690

## I

Iacono P. P. 73588  
Iancu A. 72155  
Iandelli A. 70956  
Ianu A. 70838  
Idol J. D. 71659  
Iguchi K. 70893  
Iida S. 71329  
Iijima S. 71021  
Ikemi T. 71548  
Iliceto A. 71156  
Iloff P. M. 73244  
Imperiale P. 73092

Ince M. 73843  
Inczy J. 71182  
Ingelman B. G. A. 72982  
Ingelstam E. 72110  
Inglis A. S. 72022  
Ingold C. K. 71531  
Ingraham L. L. 71565  
Ingram G. 72014  
Innes W. B. 72161  
Inokuchi H. 71017  
Ioan V. 71585  
Irving H. 71412  
Ishimatsu T. 70865  
Ismay D. 71840  
Ito T. 70916  
Ives D. J. G. 71268  
Iyer R. U. 71735

## J

Jäckel K. 71865  
Jackson D. A. 70882  
Jackson D. L. C. 72893  
Jackson G. W. 72814  
Jackson H. E. 73206  
Jackson R. 72153  
Jackson R. W. 71808  
Jackson W. M. (II) 72546  
Jacob R. M. 72965  
Jacobs W. A. 71816  
Jacobsen D. H. 73572  
Jacques J. 70820  
Jaenicke J. 73071  
Jaenicke R. 71859  
Jaenicke W. 71249  
Jahary N. S. 71780  
Jahoda E. 73015  
Jakobiec T. 71652  
Jámbor B. 71321  
James G. S. 72163  
James J. W. 71669  
James T. H. 71252  
Janáček J. 72199  
Jangg G. 73213  
Janicki A. 73198  
Janowitz H. C. 73026  
Jäntti O. 72194  
Janz G. J. 71104  
Jarabin Z. 71976  
Jaray F. F. 72348  
Jarkovský J. 71457  
Jarry R. L. 71061  
Jaspers M. J. M. 72493  
Jaumann J. 71020  
Javitz A. E. 73095  
Jaworska D. 73612  
Jeffery G. H. 71891  
Jeliasav I. 72481  
Jenckel E. 71350  
Jenik J. 72025  
Jenkins L. T. 70809  
Jenkins R. C. L. 71344  
Jennen A. 71600  
Jennings W. G. 73507  
Jensen B. 73430  
Jensen W. 73256  
Jerchel D. 71741  
Jewett C. L. 73014  
Jezeski J. J. 73581  
Ježo I. 71822

Авторский указатель

- Jha B. K. 73434  
 Jochum U. 72795 II  
 Johannsen A. 73863 II  
 Johansson E. 73349 II  
 Johnson C. A. 72752 II  
 Johnson G. B. 72608 II  
 Johnson G. H. 72405  
 Johnson J. B. 72031, 72032  
 Johnson J. L. 71798  
 Johnson J. M. 71864  
 Johnson J. R. 71638  
 Johnson P. 71362  
 Johnson R. M. 72990 II  
 Johnson R. P. 72590  
 Johnson W. S. 71603  
 Johnston R. 71499  
 Johnstone R. E. 73787  
 Joisel A. 72485  
 Joklik A. 72229 II  
 Jonassen H. B. 71392  
 Jondet A. 73079  
 Jones E. R. H. 72817 II  
 Jones K. W. 70867  
 Jones R. W. 71194  
 Jones S. L. 72066  
 Jones T. G. 73350 II  
 Jones W. D. 73142 II  
 Jones W. T. 73093  
 Jonge J. 71603  
 Jongen G. H. 71945  
 Jonker G. H. 72420  
 Joos E. 72009  
 Jorczak J. S. 73105  
 Jordan P. 71078  
 Jordan R. C. 73921  
 Jørgensen C. K. 70877  
 Josien F. A. 71424  
 Jewell J. G. 71306  
 Juday R. 71681  
 Judge B. E. 73411  
 Jullard A. L. 71994  
 Jullien J. 71578, 71579  
 Jung H. 71583, 71584  
 Jungerman J. A. 70859  
 Jura W. H. 71933  
 Jurain G. 71466  
 Jureček M. 72025  
 Just F. 73443  
 Justin-Mueller E. 70751
- K**  
 Kaganski M. G. 73278  
 Kagarise R. E. 70928  
 Kageyama H. 72739  
 Kailla A. 71998  
 Kaiser H. R. 72602  
 Kaiser W. 70992  
 Kalbach J. C. 72259 II  
 Kallnowski B. 72623  
 Kallmann H. 70999  
 Kaloyereas S. A. 73601  
 Kambara T. 70797  
 Kaminsky M. 71271  
 Kammermeyer K. 73780  
 Kämpf W. 73477  
 Kamyček Z. 71664  
 Kanagy J. R. 73658  
 Kane G. P. 72220  
 Kane J. S. 71115  
 Kaniok K. 71147
- Kapadia V. H. 73178  
 Kaplan J. I. 71034  
 Karácsonyi L. 73518  
 Karbe K. 72250 II  
 Kardos E. 73626 K  
 Kardos O. 73151 II  
 Karel V. 73460  
 Karius H. 72049  
 Karlovitz B. 71207  
 Karrer P. 71549  
 Karrer P. 72973 II  
 Karrman K. J. 72054  
 Karsulin M. 73710  
 Kaserer H. 72284 II  
 Kasha M. 70895  
 Kasprzak F. 73674 K  
 Kato P. H. 70851  
 Katz D. L. 71151  
 Katz L. 71139  
 Katz S. 71354  
 Kautter C. T. 73091  
 Kawai N. 70865  
 Kay D. J. 71716  
 Kay E. 73491 II  
 Kazeniac S. J. 71779  
 Kear R. W. 73727  
 Kearby K. K. 72775 II  
 Kearns J. L. 72270  
 Keck E. 71831  
 Keck P. H. 70992  
 Kee H. L. 72341  
 Keen D. J. 71491  
 Kelen T. 71230  
 Keller A. 71862  
 Keller G. J. 73793  
 Kelley L. A. 73558  
 Kelley M. T. 72185  
 Kellö V. 71861  
 Kempa B. 73318  
 Kendall J. D. 71727  
 Kendall W. B. 73000 II  
 Kenyon J. 71537, 71597  
 Kerber R. 71856  
 Keramarrec F. 72706  
 Kerstan W. 72400  
 Kessel W. G. 70805  
 Keszthelyi L. 71079  
 Ketchen K. S. 73721  
 Ketchum B. H. 71491  
 Ketelejar J. A. A. 71160  
 Key C. W. 72028  
 Kharasch M. S. 71634  
 Kharbanda O. P. 71123  
 Khundkar M. H. 71753  
 Kiefer B. 71120  
 Killens C. 71932  
 Kilpatrick M. L. 71190  
 Kilpatrick M. O. 72679  
 King R. M. 73734  
 Kingery W. D. 72425  
 Kinney D. E. 71003  
 Kirk D. N. 71804, 71805, 71807  
 Kirk R. E. 72222 K  
 Kirkpatrick H. B. 72403  
 Kirsch W. 73774 II  
 Kilschnich H. 73529  
 Kiss K. 72538 K  
 Kitchen H. 71924  
 Klantschnigg P. 73312  
 Klas H. 73761  
 Klazar G. 73445
- Klein F. S. 71199  
 Klein R. 70987  
 Kleist H. G. 71122  
 Klema E. D. 70858  
 Klevens H. B. 70931  
 Klick C. C. 71002  
 Kling W. 73017 II  
 Klonowski Z. 73179  
 Klooster H. S. 70749, 70753  
 Klötzer F. 71251  
 Klötzer V. 71700  
 Klötzer W. 71734, 71738  
 Klyne W. 71529  
 Knacke O. 71122  
 Knelmann F. H. 73523  
 Knibbs N. V. S. 72453  
 Knight K. W. 72971 II  
 Knödler H. 70950  
 Knoll A. F. 73227 II  
 Knott E. B. 73003 II  
 Köberich F. 72507  
 Kobuke Y. 73688 II  
 Koc S. 71027  
 Koch P. A. 72390, 72329 II  
 Koch R. 73453  
 Kockova-Kratochvilova A. 73449  
 Koenig F. O. 71072  
 Kogan A. B. 73675 K  
 Kohl A. L. 72646  
 Köhler C. 73796  
 Köhler F. 72165  
 Köhler H. 72254 II  
 Köhler R. 72829 II  
 Kohlshütter H. W. 71223  
 Kohoutek K. 72568  
 Kolaroff N. 72166  
 Kolbach P. 73448  
 Koller E. 72882  
 Kolšek J. 72048, 72072  
 Komulainen S. E. 73599  
 Königfeldt G. 73655  
 Konkoly T. 72112  
 Kooyman E. C. 71625  
 Kopal S. 73427  
 Kopfermann H. 70883  
 Kopfermann H. 70915  
 Kor G. J. W. 70917  
 Korf C. 73194  
 Kortelyou W. P. 72200  
 Kortüm G. 73819  
 Kosack H. 73406  
 Kosarewa W. 72484  
 Kossaczky E. 73833 K  
 Kostic R. B. 71795  
 Kotionis A. Z. 71909  
 Kotsch W. E. 72545 II  
 Kottler L. 73595  
 Kourtz R. E. 72879  
 Kovařík M. 71897  
 Kraft A. A. 73594  
 Kraft F. 73250  
 Krahirus 72346  
 Kraljčinović M. 73409  
 Kramer B. 70999  
 Krämer H. 71855  
 Kraslejo K. 72093  
 Krasnec L. 71606 K  
 Kratky O. 72113  
 Krauch H. 71599  
 Krause A. 71221
- Krauskopf K. B. 71496  
 Kreevoy M. M. 71564  
 Kreglewski B. 73785  
 Kreidl N. J. 72144  
 Krejci-Graf K. 71475  
 Krekeler K. 73080  
 Kress B. H. 72810 II  
 Kretschmar H. 73486 K  
 Kretschmer F. 73867  
 Kreuz K. L. 72834 II  
 Krieglmeyer J. 73489 II  
 Krige P. R. 72595  
 Krijgsman J. G. 72692  
 Krishna B. 71181  
 Krishnamurti V. V. G. 71112  
 Krishnan T. S. 70979  
 Kröger C. 71143  
 Kröger H. H. 73816  
 Kronenberg S. 71008  
 Kronmüller H. 71020  
 Kronomeier M. C. 73192  
 Kroyer K. 73807  
 Krpan J. 73240  
 Krüger L. 70883  
 Krull O. 72248 II  
 Kruys P. 71164  
 Krut H. R. 70754  
 Krzymuski G. I. 72689  
 Kubis J. 72040  
 Kubišta Z. 72351 K  
 Kudo T. 73087  
 Kuemmel D. F. 71987  
 Kukla Z. 73432  
 Kulín S. A. 71016  
 Kumins C. A. 73197  
 Kundiger D. G. 71630  
 Kundt W. 73885, 73899 II  
 Kunin R. 71346  
 Kuprianoff J. 73498  
 Kuramoto S. 73581  
 Kurokawa M. 72611  
 Kurtz A. D. 71016  
 Kurtz S. S. 72028  
 Kurz P. F. 72719  
 Kushner J. B. 72314  
 Küster F. 73162 II  
 Kúta J. 71313  
 Kutáček M. 71616  
 Kutepow N. 72794 II  
 Kutscher U. 73423  
 Kutz V. 72053
- L**  
 Labrie R. J. 72261 II  
 Lacombe P. 70839 K  
 Lacoste R. G. 71654  
 Lacourt A. 72069  
 Ladányi K. 70872  
 Ladd E. C. 72806 II  
 Lafon J. 73439  
 Laforgue-Kantzer D. 71291  
 Lafuma H. 72470  
 Laidlaw R. A. 71788  
 Laister P. 72689  
 Lake G. R. 72028  
 Lal G. 73543, 73551  
 Laloi L. 71603  
 La Manna A. 71536  
 Lamb A. H. 73896 II  
 Lamb J. 70929
- Lambert L. M. 73563  
 Lammers T. 73049  
 Lamont P. 72570  
 Lampe W. 70764  
 Lampitt L. H. 73411  
 Lancaster J. E. 73769 II  
 Lancelot E. 73575  
 Landa S. 71664  
 Lander J. J. 71307  
 Landsbaum E. 73837 II  
 Landsberg H. 72108  
 Lange B. 73884  
 Lange C. F. 70992  
 Lange E. 71286  
 Langenbeck W. 71197  
 Langmaack L. 71360  
 Langworthy V. W. 72561  
 Lapickij A. V. 71092 K  
 Lappin G. R. 71636, 72767 II  
 Large N. R. 71201  
 Larson T. E. 73734  
 Larsson S. 71534  
 La Salle M. J. 71108  
 Latter R. 70873  
 Laul M. 70792  
 Lauresca C. 73508  
 Laval J. 70944  
 Lawler P. 73859 II  
 Lawrence R. V. 71204  
 Lawson W. E. 72941 II  
 Lazar N. H. 70848, 70858  
 Leach S. J. 72173  
 Le Baron I. M. 72283 II  
 Leboeuf E. W. 73291 II  
 Leden I. 71146  
 Lederer M. 71913  
 Ledford R. F. 72586  
 Lee G. W. 72618  
 Leger E. G. 71169  
 Legrand 73096  
 Lehmann G. 72558  
 Lehmann W. S. 72503  
 Lehnert L. H. 72380  
 Leicester J. 71891  
 Leidheiser H. 70951  
 Lemmerz J. 73519  
 Lench I. 72142  
 Lenz D. 72322  
 Lenz I. 73685 II  
 Leonard R. H. 72280 II  
 Lerner R. 73901  
 Lery F. 73624 K  
 Lesimple M. 71087  
 Leslie R. T. 71381  
 Lester G. R. 71862  
 Le Thi Thuan 71707  
 Le Tourneau R. I. 72028  
 Le Troult E. 71570  
 Letsinger R. L. 71754  
 Leupold H. 73910  
 Levedahl W. J. 79749 II  
 Levi L. 71917  
 Leviant I. 72515  
 Léviand M. 72533  
 Levin R. H. 71803, 72978 II  
 Levin Y. 73573  
 Levissales J. 71731  
 Levy E. J. 70901  
 Levy M. 71554



Авторский указатель

- Le-Wan-Thol 71787  
 Lewis T. A. 71193  
 L'Hermite R. 72532  
 Li J. C. M. 70889  
 Liebhaufsky H. A. 71927  
 Liebmann H. 72593  
 Lifermann J. 70837 K  
 Lillin H. 71350  
 Lilly J. H. 72288  
 Lincoln F. H. 71808  
 Lincoln J. 73148 II  
 Lindemann E. 73410  
 Linden H. R. 72685  
 Lindner A. F. 73496  
 Lindner R. 71215, 71216  
 Lindsey A. J. 73926  
 Linge K. 73806  
 Links E. 72652 II  
 Linnell R. H. 71319  
 Linsk J. 73135 II  
 Lipkin D. 71543  
 Lipson M. 72893  
 Liškova N. 72040  
 Li Tseng-Kuei 73039  
 Livingston G. E. 73553  
 Livingston R. 70921  
 Livingston R. 71229  
 Llewellyn P. M. 70850  
 Lloyd D. 71544  
 Lochte H. L. 71550  
 Lockett W. T. 72591  
 Loeblich V. M. 71204  
 Loewe C. 72980 II  
 Lofgren E. J. 70868  
 Logozzo A. 72342  
 Löhe K. 72924 II  
 Löhner R. 72936  
 Londergan T. E. 71638  
 Long D. R. 72028  
 Long R. S. 72853 II  
 Longenecker C. 72443  
 Lonsdall M. 72014  
 Loopstra B. O. 71160  
 Lora-Tamayo M. 71645  
 Lord F. W. 71862, 71863  
 Lorentzen G. 73890  
 Lorenz W. 72308 II  
 Lörincz F. 73626 K  
 Loske K. 73868  
 Lossing F. P. 70898, 71168  
 Lott P. 72131  
 Lott P. F. 71900  
 Lottl G. 73478  
 Lotz J. R. 71911  
 Loury M. 73311  
 Lovas B. 73923  
 Love R. M. 73604  
 Lowe D. C. 73112  
 Lowe D. W. 73273  
 Lowe W. G. 73010 II  
 Löwenfeld R. 72924 II  
 Lowenheim F. A. 72344, 72345  
 Lowry C. D. 73342 II  
 Lucas G. 73707  
 Luchsinger E. B. 73554  
 Ludzack F. J. 72084  
 Luff B. B. 71273  
 Luke R. 71642  
 Łukomski A. 73454  
 Lundberg W. O. 73336 K  
 Lüttringhaus A. 71851  
 Lutz G. A. 73187  
 Lutz J. M. 73535  
 Lutz R. E. 71685  
 Lyons J. A. 70653  
 Lytle D. A. 71803
- M**
- McBay A. J. 72951  
 McBee E. T. 71659, 71767  
 McCall M. A. 71699  
 McCallum I. 72689  
 McClelland W. R. 72226  
 McClenahan W. T. 72523  
 McCormick J. R. D. 72972 II  
 McCully C. R. 72010  
 McDowell A. K. R. 73576  
 McDowell C. A. 70898  
 McEachern F. D. 72491  
 McEllistrem M. T. 70867  
 McKane R. E. 71994  
 McEwen W. E. 71573  
 McGarvey F. X. 71346  
 McGlynn S. P. 70895  
 Machu W. 73716  
 Maciejak T. 72599  
 McIntire O. R. 73291 II  
 Macloche E. 72722  
 McKane R. H. 72654 II  
 McKennis H. 71995  
 MacKenzie C. A. 71640  
 McKibben R. F. 72728  
 MacLaren R. O. 71132  
 MacLaurin D. H. 73254  
 MacLean A. F. 72779 II  
 MacLean C. 70917  
 Macnevin W. M. 70769  
 McOmle F. W. 71665  
 Maddock A. G. 71376  
 Madgin W. M. 71270  
 Magar N. G. 73543  
 Mager I. B. I. 71770  
 Magerlein B. 71803  
 Magerlein B. J. 72978 II  
 Maguerian G. H. 71185  
 Magyar M. 71205  
 Maier K. 72833 II  
 Maier K. H. 71374  
 Maincon M. 72790 II  
 Majewski J. 71158  
 Major A. 72044  
 Major K. 72946  
 Majstorovic G. A. 73438  
 Majumdar A. K. 71975  
 Majumder B. L. 72396  
 Makar D. R. 72169  
 Malanowska J. 73425  
 Malin K. M. 72265  
 Maliňak B. 71421  
 Malissa H. 71889  
 Malkin T. 73336 K  
 Malmborg C. G. 71057  
 Maltha P. R. A. 73157 II  
 Manche H. 72488  
 Mandel Z. 71660  
 Mandeville C. E. 71010  
 Manfredini A. 70868  
 Mannhardt H. J. 71835, 71836  
 Mansfeld V. 72068  
 Mansfield R. C. 71720  
 Manson N. 72720  
 Mapstone G. E. 72049  
 Marcelle A. 73522  
 Marcenac N. 73079  
 Marchand J. 72863  
 Marcinowski H. J. 72942  
 Marcus R. J. 71228  
 Mare P. B. D. 71198  
 Marillit W. 71828  
 Márgrave J. L. 71121  
 Margulies P. H. 72336  
 Marill L. 72529  
 Marion L. 71813  
 Marinescu A. 73905  
 Mark H. 73077  
 Mark P. 70999  
 Markovic T. 71220  
 Markowicz T. 73710  
 Markert H. 73017 II  
 Marks R. H. 72582  
 Markuze Z. 73509  
 Maroni P. 71603  
 Maroni-Barnaud Y. 71603  
 Marracino R. 73582  
 Marsden A. 72266  
 Marsden D. G. H. 70898  
 Marshall T. G. 73940  
 Martell A. E. 71654  
 Martin C. C. 72028  
 Martin F. S. 73677  
 Martin G. R. 70853  
 Martin R. H. 71571, 71572  
 Martin S. L. 71218, 71219  
 Martin W. A. 72577  
 Martin W. H. 72861  
 Martinenghi G. B. 73314  
 Martin-Panizo F. 71645  
 Martos I. 72943  
 Marvel C. S. 71655  
 Maryott A. A. 71057  
 Marx E. L. 73184  
 Masamune S. 71815  
 Maslor S. 73432  
 Maslo E. P. 73121  
 Mason C. E. 72704  
 Mason S. G. 72162  
 Massaro J. 73196  
 Mastaghi R. P. 70766  
 Mastagli P. 71603  
 Mastrangelo S. V. R. 72202  
 Masumi T. 71021  
 Matet J. 73856 II  
 Matheson D. H. 72564  
 Matheson M. S. 71233  
 Mathieson A. M. L. 70976  
 Mathieu S. 70964  
 Matsubara T. 70939  
 Matthews J. B. 72740  
 Mattner H. 71223  
 Matthews W. K. 72296  
 Matura A. 73433  
 Maude A. D. 71369  
 Mawdsley J. B. 71435  
 Mayer E. 73007 II  
 Mayer G. 71095  
 Mayer I. 72167  
 Mayer S. W. 71091  
 Maynard J. T. 72256 II  
 Mayor Y. 72661, 72760, 73075  
 Mazur P. 71279  
 Mazurk L. R. 73778 II  
 Mazza A. 71345  
 Mazzi F. 74557  
 Meakins G. D. 71796  
 Meal J. H. 70907  
 Mecarelli E. 72055  
 Meel J. S. 71705  
 Mehl W. 71300  
 Mehrotra R. C. 73201  
 Meier E. 72970 II  
 Meijering J. L. 70755  
 Meinscheln W. G. 71086  
 Meinwald J. 71595  
 Meissner B. 72572  
 Meister H. 73134 II  
 Meltes L. 71928, 71930  
 Melichar B. 72955 K  
 Melville H. W. 71235, 71846  
 Mendel A. 71690  
 Mendel L. 73749  
 Menn J. J. 72773 II, 72818 II  
 Menon G. 72128  
 Mentzer C. 70784  
 Menzies A. J. 73487 II  
 Merchant R. N. 71951  
 Mercy E. L. P. 71881  
 Merk H. J. 73792  
 Mertens H. 72007  
 Mertens W. 73218 II  
 Mertle J. S. 72994  
 Mesrobian R. B. 71244  
 Messing T. 73811  
 Mester L. 72044  
 Metlin S. 71635  
 Metz D. J. 71244  
 Metzger E. 72888  
 Meuser-Bourgognon J. W. 72462  
 Meyer A. L. 73413 II  
 Meyer F. C. 73282 II  
 Meyer G. 73158 II  
 Meyer R. 72993  
 Meyerson S. 71667  
 Meyrowitz R. 72123  
 Meystre C. 71797, 72977 II  
 Mezure J. 72448  
 Michel G. H. 72971 II  
 Micka K. 71310  
 Mickevics E. J. 73873  
 Middleton E. J. 71768  
 Mieg W. 72858 II  
 Miele A. 72058  
 M'kula K. 72482  
 Milazzo G. 72204  
 Miles E. E. 73692 II  
 Miles G. L. 73677  
 Mill G. S. 71335, 71353  
 Miller C. D. 72081  
 Miller H. C. 71061  
 Miller S. I. 71203  
 Milligan W. O. 71353  
 Milliken T. H. 71994  
 Milner G. W. C. 71972  
 Milsted J. 72138  
 Mine S. 73757  
 Mino H. 73946 II  
 Mirov N. T. 73244  
 Mitchell A. G. 71260  
 Mitchell R. S. 71038  
 Mittler H. 70875  
 Mitra G. 71387  
 Mitra S. S. 71328  
 Mitter G. C. 72224, 72315  
 Mix H. 71197  
 Miyada D. S. 73586  
 Miyahara A. 70911, 70914  
 Miyashiro A. 71447  
 Mizushima M. 70916  
 Moakes R. C. 73051  
 Moelants L. J. 72013  
 Moffiz-ud-Din Ahmed 73661  
 Mohai B. 71396  
 Mohapatra G. N. 71749  
 Moisset P. 72620  
 Moldovan C. 71931  
 Molina J. 72006  
 Moline W. E. 72365 II  
 Mönch G. C. 72135  
 Money R. W. 73411  
 Moniz W. B. 71651  
 Monnier D. 70826 K  
 Montgomery R. B. 71497  
 Moores M. S. 71686  
 Mora P. T. 73156 II  
 Morehead B. A. 73224 II  
 Morehouse C. K. 71305  
 Morell Rullan G. 71128  
 Morgan L. B. 71862, 71863  
 Morita S. 70865  
 Moriya T. 70925  
 Morkowska K. 73679  
 Morley H. B. 71301  
 Morrell S. H. 73051  
 Morris S. G. 73321  
 Morrison G. S. 73631 II  
 Morrison J. A. 72147  
 Morton A. A. 71747  
 Morton M. E. 71091  
 Mosebach R. 71113  
 Moser H. 72101  
 Moses D. V. 72654 II  
 Mosettig E. 71795  
 Mothes W. 72969 II  
 Mottelson B. R. 70844  
 Moučka M. 71897  
 Mougey H. C. 72733  
 Mousseron M. 71578, 71579  
 Moxham R. M. 71439  
 Moyer H. V. 71888  
 Muan A. 72371  
 Mueller C. R. 70891  
 Mueller F. W. H. 71246  
 Muench N. L. 71014  
 Muench W. 72831 II  
 Mugnier P. 72060  
 Mühl K. 72487  
 Muhrad E. 71934  
 Müller A. 73899 II  
 Müller E. 73069 II  
 Müller F. 73274  
 Müller G. L. J. 70881  
 Müller H. K. 71535  
 Müller K. 73722  
 Müller M. 71801, 71802  
 Muller O. P. 73186

# Авторский указатель

Müller R. 71137  
Muller S. A. 72972 П  
Mulliken R. S. 70888  
Mund W. 71240  
Munger C. G. 73750  
Munlyappan T. 72669  
Munro G. R. 71950  
Muraca R. F. 72005  
Murakami H. 70930  
Murakami M. 70923  
Murdoch A. W. 73202  
Murphy T. 72183  
Murray H. D. 73011 П  
Murray K. A. 72163  
Muss F. 73163 П

## N

Nachtrieb N. H. 71062  
Nagase M. 72987 П  
Nagel K. 71288  
Nagy E. 70830 K  
Najer H. 71743  
Nakagaki M. 71329  
Nakajima M. 71530  
Nakajima Y. 70865  
Naldini L. 71394  
Namyslowski W. 72452  
Naraba T. 73087  
Narang K. S. 71744,  
71746  
Narayanan P. S. 70979  
Narayana Rao M. 73408  
Naunton W. J. S. 73042  
Navratil J. 73555  
Naylor J. H. C. 71828  
Neale A. J. 71568  
Neckel A. 72165  
Nelpert M. P. 72354 П  
Nelan D. R. 71825  
Nelson A. I. 73591  
Nelson J. A. 72976 П  
Nenitzesco C. D. 71585,  
71586  
Neri A. 73625 K  
Nes W. R. 71794, 71795  
Nesmejanov A. N. 71092 K  
Nesselmann K. 73805  
Neugebauer W. 73005 П  
Neumann A. 72349  
Neumann H. 73022  
Nevard E. H. 73248  
Newitt D. M. 72734  
Newman M. S. 71554  
Newsome O. 72874  
Newton L. W. 72820 П  
Nicholson D. H. 73724  
Nicholson E. W. S.  
73865 П  
Nicholson I. 71715  
Nicolaisen N. P. 73538  
Nicolaisen-Scupin L.  
73538  
Nielsen M. L. 73947 П  
Niendorf K. 71522  
Nielhuys H. 72174  
Niewieczera B. 73674 K  
Nigam A. N. 71257  
Ninivaara F. P. 73599  
Nijh G. J. 70849  
Nikitin A. 72505  
Niklittine S. 70991  
Nikonorow M. 73590

Nilsson G. 71089  
Nilsson R. 71146  
Nilsson S. G. 70844  
Nitta J. 70971  
Niven C. D. 71866  
Nobel F. I. 72329  
Nobles W. L. 71717  
Nockolds S. R. 71440  
Nolpio A. 71887  
Noisette G. 72603  
Nolte C. B. 73877  
Nolte H. J. 72553 П  
Nonaka I. 70865  
Norberg R. E. 70924  
Nordell E. 72560  
Norman W. 73853 П  
North A. G. 73188  
Norton F. H. 72425  
Nostl Vega M. 73678  
Notarbartolo L. 72831 П  
Nott C. W. 72103  
Nourrisson R. 72776 П  
Novak A. 70899  
Novak A. F. 73613  
Novotný J. 72645  
Nowak G. 73465  
Nowak J. 72536 K  
Nowak R. 73657  
Nozoe T. 71548  
Nudenberg W. 71634  
Nussbaum R. H. 70849  
Nyrop J. E. 73861 П

## O

Oblad A. G. 72672  
O'Brien D. L. 72359 П  
O'Connor C. M. 71828  
O'Connor D. J. 71337  
O'Connor R. T. 71204  
Oda T. 70939  
Oechelhaeuser K. 72638  
Oehme F. 72195  
Oertel G. 71704  
Oettinger W. 72682  
O'Flaherty F. 73647  
Ogg C. L. 73321  
O'Hara C. L. 72726  
Ohashi S. 72017, 72024  
Öhrn O. E. 71341  
Okada S. 71287  
Okaya A. 70910, 70913  
Okaya Y. 70971  
O'Kelley G. D. 70848  
Oki T. 72739  
O'Konski C. T. 71056  
Okura T. 71952  
Olah G. 71612 K  
Oldfield A. 71924  
Oldfield J. F. T. 73385  
Olle J. 70757  
Olzenko - Piontkowa Z.  
73364  
Óno K. 70919  
Orchin M. 71635  
Orelup J. W. 72797 П  
Oreşkes I. 72062  
Orlick C. A. 71212  
Orr W. C. 71139  
Osborn E. F. 71136,  
72371  
Osborne J. E. 71773  
Osburn J. O. 73780

Osterloh K. 72678  
Ostrow B. D. 72329  
Othmer D. F. 72222 K  
Ott L. E. 71630  
Ottemann J. 72188  
Ourgaud J. 71787  
Owe Berg T. G. 71259  
Owen L. N. 71780  
Owens H. S. 72177  
Ozeki T. 71548

## P

Pacák J. 71614 K  
Pacifico C. 73334  
Packer H. 72807 П  
Packer J. 71192  
Pacu E. 73156 П  
Padhye M. R. 70895  
Padovani C. 72708  
Paget M. 71603  
Paigen K. 72181  
Palát K. 72955 K  
Paleari C. 72708  
Palenik K. 73271  
Pallit S. 71853  
Pallaud R. 71628  
Palmer H. J. 73492 П  
Pande K. C. 73201  
Pandolfi C. 73561  
Pankratz R. E. 72036  
Pannetier G. 70825 K  
Papa D. 72962 П  
Papini G. 72709  
Parbrook H. D. 71068  
Parham W. E. 71714,  
71715  
Páris R. A. 71402  
Park W. J. 73580  
Parkinson T. L. 73463  
Partington J. R. 70748,  
70760  
Pascal M. 71269  
Pascoe M. W. 71867  
Pasini C. 71698  
Pastour P. 71603  
Patat F. 71858  
Pataud M. 72677  
Patel D. K. 71804—71807  
Patel S. R. 71687, 71736  
Patterson D. 72147  
Patterson G. D. 72096  
Pattison E. S. 73324  
Pattison F. 71768  
Paul D. E. 71543  
Paulo E. S. 72825 П  
Pavlovskii G. 71405  
Pearson C. H. 73656  
Pease R. S. 70935  
Peck C. J. 73199  
Peck R. L. 72988 П  
Peckham J. R. 73254  
Pezznik J. 70828 K  
Pedersen H. H. L. 73058  
Peery L. C. 72654 П  
Peetz C. V. 71373  
Peller E. 71658  
Pelletier S. 71403  
Pelletier S. W. 71816  
Peltier D. 71563  
Pendray G. E. 73918  
Péneloux A. 71167  
Percival F. G. 71459

Peretti J. 70984  
Periale J. 71893  
Perk G. M. 73366  
Perkins O. 71987  
Perlmutter-Hayman B.  
71179  
Pernarowski M. 71917  
Perpar M. 72048  
Perret G. 71318  
Perricaudet G. P.  
72361 П  
Peterlongo J. 71456  
Peters H. 73057  
Peters W. 73857 П  
Petersen S. 73069 П  
Peterson C. 71560  
Peterson N. K. 71986  
Peterson R. E. 72141  
Petit J. 71062  
Peltit G. 71134, 71144  
Petrascheck W. 71477  
Petri E. M. 73107  
Petropoulos J. C. 71699  
Petrow V. 71804—71807  
Petr F. 70834 K  
71613 K  
Pettit A. E. J. 72587  
Pettyjohn E. S. 72685  
Petzold A. 72409  
Peukert H. 73080  
Peureux P. 73664  
Pfeiffer D. C. 73939  
Pfleiderer W. 71594  
Phelps A. S. 72972 П  
Phillips H. O. 71349  
Phillips J. P. 71724  
Phillips N. E. 70990  
Phillips N. R. 73255  
Pichlmayr H. 72930 П  
Picotti M. 71493, 71953  
Plenaar P. J. J. 72598  
Piepenbrink H. F.  
73069 П  
Pierard C. A. 73217 П  
Pietsch H. 72829 П  
Piette A. M. 73458  
Pietzka G. 71380  
Pilz H. 72795 П  
Pilz K. 72229 П  
Plinkus A. G. 71538  
Pinner R. 73745  
Pinte C. J. 73287  
Pinte M. 72057  
Pinto E. H. 73129 K  
Ploch R. P. 71758  
Piontelli R. 71305  
Pippard A. B. 71848  
Pishawikar D. G.  
71851  
Pitzer K. S. 70889  
Plante L. T. 71739  
Plass R. 71379  
Platzl M. 72571  
Plauth E. 73845 П  
Plechač B. 73650  
Pledger H. 71630  
Plešek J. 71642, 71644  
Pohja M. S. 73599  
Pohjanpalo D. 73123  
Pojoł C. 72904  
Pollack A. 72315, 73748  
Pollard A. 73891

Pollard B. 73822  
Pollard F. H. 71172,  
71418  
Pollak W. W. 72385  
Pomykala Z. 72670  
Pongor G. 72943  
Pop O. 73905  
Popoff K. 71099, 71100,  
71101  
Popovici P. 71502  
Popow M. A. 72011  
Porterfield W. W. 71937  
Pospišil Z. 71312  
Posthumus A. S. 72598  
Potgieter T. 70917  
Potyřski J. 73937  
Poulson C. A. 72622  
Pound R. V. 70857  
Pound T. I. 73656  
Powell H. M. 71533  
Powers D. H. 72934 П  
73032 П  
Prachankadee R. 73315  
Petrov V. 71804—71807  
Prasad K. S. N. 71726  
Prasad S. N. 72121  
Pratesi P. 71536  
Pratt B. C. 71874  
Prchlik J. 72645  
Prebendowski S. 71607 K  
Predetti A. 72714  
Preece A. 73707  
Preece E. 72524  
Prelicz D. 71652  
Prelog V. 71531  
Prentice J. H. 73579  
Prepar M. 72018  
Price D. 70773  
Price J. W. 71981  
Prigogine I. 71095  
Přikryl A. 73327  
Prime J. B. 73755  
Priorelli G. 72713  
Protine M. C. 72154  
Proctor B. E. 75302  
Proskauer E. S. 72765 K  
Prus N. 72018  
Pruthi J. S. 73543  
Pryl K. 72395  
Pryor J. H. 71268  
Pugh M. H. 71939  
Pullan G. T. 72158  
Puppe A. 73911  
Purkayashita B. C. 70853  
Purvis E. R. 71986  
Pyjor S. 72628

## Q

Quan J. T. 72115  
Quarleri L. 72737  
Quillico A. 71521  
Quincke J. E. 72381  
Quintin M. 71403  
Quinton A. R. 70866

## R

Rabideau S. W. 71407  
Rabinovitch B. S. 71576  
Rabjohn N. 71690, 72823 П  
Rác F. 73927  
Racine C. 72521  
Rademacher B. 72300

# Авторский указатель

- Rader H. 73845 II  
 Rädlein G. 71286  
 Radspinner W. A. 73535  
 Radusch R. 73791  
 Radzitzky P. 71655  
 Raible K. 73464  
 Raimondo S. 72644  
 Rajner E. 73794  
 Rakowsky V. 73839 II  
 Ram A. 72121  
 Rama Rao G. 73408  
 Ramalah N. A. 71905  
 Ramaszder K. 73407  
 Rambert O. 72521  
 Ramos V. P. 73320  
 Ranby B. G. 73262  
 Rand M. H. 71603  
 Randall D. I. 72856 II  
 Rankin J. J. 73747  
 Rankin W. L. 72178  
 Ransford J. R. 73552  
 Rao M. R. A. 71395, 71860  
 Raoul Y. 70785  
 Raper R. 71726  
 Rapi G. 71345  
 Rapoport H. 71815  
 Rapoport S. 71947  
 Rapp H. F. 72271  
 Rasch R. 72432  
 Rase D. E. 72370  
 Rasin-Streden R. 71968  
 Rasmussen H. B. 71814  
 Rath H. 72889, 73084  
 Ratnam C. V. 71728  
 Rau J. 72889  
 Rau W. 71127, 72184  
 Raudszus O. 73490 II  
 Raule A. 73908  
 Ravaille M. 70949  
 Ravold L. A. 73726  
 Rawlings A. A. 72028  
 Rawn A. M. 72575  
 Ray A. 71387  
 Ray A. K. 71903  
 Ray L. 70975  
 Ray N. H. 71316 II  
 Ray P. 71903  
 Redshaw S. C. 73874  
 Reed J. F. 71938  
 Reed R. B. 71272  
 Reeves W. 72896  
 Régnier A. 71255  
 Reiber H. G. 73507  
 Reichard O. 73479  
 Reichelt H. 72567  
 Reichman E. J. 73276  
 Reichstein T. 72979 II  
 Reid J. B. 72905  
 Reid J. D. 72862  
 Reiff H. E. 71714  
 Reik H. G. 71109, 71110  
 Reilley C. N. 71937  
 Reilly D. 70750  
 Reines F. 72140  
 Reinhardt R. M. 72862  
 Reinhold F. 72588  
 Reis T. 70800  
 Reiser H. J. 71303  
 Reiss R. 70991  
 Reitsstötter J. 70762  
 Rémond I. 72759  
 Rémond J. 72762, 73180  
 Rempel E. G. 72356 II  
 Rempel N. 72356 II  
 Renfrew E. E. 72856 II  
 Renn C. E. 72585  
 Rentschler H. 73476, 73483  
 Reppe W. 72794 II  
 Reppel L. 71750  
 Resch G. 72578  
 Resch H. 73018  
 Restaino A. J. 71244  
 Reynolds O. E. 70771  
 Reynolds R. D. 71592  
 Ribeiro I. F. 72298  
 Ribeiro O. F. 722298  
 Ribéreau-Gayon J. 73470  
 Ribéreau-Gayon P. 73470  
 Riccio V. 71114  
 Ricciuti C. 73321  
 Richardson H. L. 73922  
 Richmond J. C. 72403  
 Richter H. 70950  
 Richter L. 72854 II  
 Rick E. A. 71651  
 Rickley G. F. 71997  
 Ridcal E. K. 70774, 71330  
 Ried W. 71704  
 Riedel L. 71055  
 Riediger B. 73823  
 Riedl R. 73673  
 Riefstahl K. 72795 II  
 Riemschneider R. W. 73321  
 Riemschneider R. 71524—71526  
 Riesenfeld F. C. 72646  
 Rieth H. 73913  
 Rigamonti R. 71114  
 Rigby G. R. 72437  
 Riggs N. V. 71188  
 Rikles B. 72655  
 Rinker J. W. 71622 II  
 Rio A. 72694  
 Ripan R. 71427 K  
 Risch K. 73301 II  
 Risica L. 72705  
 Rist C. E. 71194, 73415 II  
 Rizzo A. 72637  
 Rjühin N. V. 73268  
 Roach C. C. 71464  
 Roach J. R. 72778 II  
 Roach R. 71646  
 Roberts C. W. 71767  
 Roberts G. W. 71659  
 Roberts J. D. 71588  
 Roberts T. G. 71670  
 Robertson R. A. 72566  
 Robichet O. 71413  
 Robin J. 71378  
 Robins P. A. 71553  
 Robinson H. 72324, 72325  
 Robinson I. D. 72066  
 Robinson W. B. 73552  
 Robl R. 72626 II  
 Robson I. K. M. 72817 II  
 Robu I. V. 73825  
 Rochas M. P. 72057  
 Rochlitz F. 73133 II  
 Rockland L. B. 73554  
 Rodzinski W. 71158  
 Roedder E. 71441  
 Roessler E. B. 73511  
 Rogers N. E. 71991  
 Röhl H. 72247 II  
 Rohr O. 71800  
 Röhrd E. 72301  
 Rolin M. 71138  
 Römpp H. 70840 K  
 Ronal K. S. 73195  
 Rondstedt C. S. 71555  
 Rooksby H. P. 73692 II  
 Rooney J. J. 72596  
 Ropp W. S. 73144 II, 73145 II  
 Rose-Innes A. C. 72157  
 Rosemann H. 73773 II  
 Rosen K. 73430  
 Rosenbaum E. J. 71883  
 Rosenberg K. 73432  
 Rosenberg S. 72200  
 Rosenthal M. 72755 II  
 Rosinski J. 72012  
 Ross G. P. R. 73656  
 Ross J. W. 71935  
 Rossem A. 73731  
 Rossi C. 72737  
 Rossin E. H. 72934 II  
 Rossotti H. 71412  
 Roth M. 71800  
 Rothe M. 73533  
 Rothenmann K. 73028  
 Rottig W. 72784 II  
 Rottmann E. 71920  
 Roubinek F. 70985  
 Roudier A. 73246  
 Rouir E. V. 72105  
 Rout M. K. 71749  
 Roux D. G. 73663  
 Rovira Excorsa F. 71128  
 Rowland J. 73088  
 Rowland R. L. 72958 II  
 Rowland S. P. 73338 II  
 Roy R. 71136, 72370  
 Ruch E. 70896  
 Rudenko N. P. 71092 K  
 Ruchwein R. A. 71106  
 Ruff E. E. 73352 II  
 Ruff R. J. 73681 II  
 Rumpf P. 71603  
 Runti C. 72074, 72945  
 Rusinko F. 72649  
 Russell K. E. 71558  
 Russell G. A. 71002  
 Rutherford M. B. 72906  
 Ryan R. T. 73232 II  
 Rydberg J. 72146  
 Rylander H. G. 72746  
 Rylander P. N. 71667  
 Ryvolova A. 71314  
 Rzendowska F. 73380  
 Rzieb V. 72946  
 Sachdev H. S. 71744, 71746  
 Sadek F. 71946, 71971  
 Sahlqvist B. 73568  
 Saifer A. 72062  
 Sainclivier M. 73565  
 Sajo I. 71898  
 Sakan T. 71829  
 Salah Mohamed Abdel Dayem Zayed 71740  
 Salani R. 73358  
 Salimath R. S. 71736  
 Salminen I. F. 73012 II  
 Salmon J. E. 71406  
 Salomaa P. 72061  
 Salvin V. S. 72855 II  
 Samir Khattab 71740  
 Sammon D. C. 71948  
 Samuel I. 70894  
 Samuelson O. 73260  
 Sandberg F. 71832  
 Sandulli D. 72648  
 Sanyal N. K. 71328  
 Sapper D. I. 71686  
 Sargent D. 73063  
 Sarnowski M. 71751  
 Sasaki W. 72949  
 Sattler L. 73383  
 Sauer C. A. 72002  
 Sautner K. 73723  
 Savelberg W. 72338  
 Savornin J. 71028  
 Sawicki E. 71765  
 Scalera M. 72852 II  
 Scanlan J. P. 73772 II  
 Scarlett N. A. 72740  
 Schaaf V. P. 71212  
 Schafer H. M. 71845  
 Schaffer A. 72718  
 Scharenberg R. P. 70870 II  
 Schatz V. B. 71567, 71651  
 Schaub F. 72279 II  
 Schaupt F. 73086  
 Scheel K. 72282 II  
 Scheele W. 72827 II  
 Scheffer F. E. F. 70758  
 Scheibe G. 70904  
 Schelhorn M. 73619  
 Schellinski S. 72393  
 Schellman J. A. 71059  
 Schenck L. M. 72824 II  
 Schenck M. 72980 II  
 Schenk P. 72678  
 Scherer P. C. 71864  
 Scheuerer G. 71789  
 Schiener N. 72428  
 Schierenbeck J. 72653 II  
 Schieritz M. 72176  
 Schikorr G. 73697  
 Schirle C. 72864  
 Schirm E. 72825 II  
 Schirren C. 73913  
 Schlack P. 73153 II  
 Schlegel F. 72251 II  
 Schmal A. 73444  
 Schmiedler E. 72558  
 Schmiddle C. J. 71720  
 Schmidt E. X. 73897 II  
 Schmidt H. 71316—71318  
 Schmidt H. W. 73029  
 Schmidt I. 71250  
 Schmidt N. O. 73729  
 Schmidt O. 71163  
 Schmidt P. 72838 II  
 Schmidt W. 73414 II  
 Schmitt J. 71666  
 Schneider J. C. 71768  
 Schneider W. P. 71808  
 Schnell S. 71549  
 Schober K. 73854 II  
 Schoenlaub R. A. 72249 II, 72257 II  
 Schön J. 71300  
 Schöninger W. 72015  
 Schoon T. G. F. 73047  
 Schott C. 71249  
 Schouten A. E. 72783 II  
 Schrader G. 72287  
 Schramke E. 72368  
 Schreiber H. 72796 II  
 Schreiber J. 71647  
 Schröder A. 70980  
 Schroeder H. H. 72106  
 Schroeder W. 72703  
 Schubert H. 72839 II  
 Schubert K. 71120  
 Schubert W. M. 71576  
 Schuerch C. 72164  
 Schulte H. 71709  
 Schulz H. 72095  
 Schulz H. 72781 II  
 Schulze B. 73717  
 Schumacher E. 71436, 71437  
 Schumacher G. 71677  
 Schuman S. C. 72752 II  
 Schurer H. 70744  
 Schütze R. 72311  
 Schwab G. M. 70973  
 Schwartz E. 73289 II  
 Schwartz J. 71443  
 Schwartz R. F. 73187  
 Schwartz V. 71778  
 Schwarzenbach G. 71411  
 Schweishelmer W. 73024, 73025  
 Schweishelmer W. 73906  
 Schwenk E. 72962 II  
 Schwertassek K. 73285  
 Schwillie F. 72558  
 Scińska I. 71751  
 Scott K. W. 72998 II  
 Scott R. F. 73289  
 Scowcroft W. H. 73656  
 Scripture E. W. 72523  
 Seager W. H. 73719  
 Seaman J. 73325  
 Searcy A. W. 71116  
 Searle M. A. 72990 II  
 Sears G. W. 71049  
 Seatz L. F. 72269  
 Seebeck E. 71811  
 Šelcovic P. 71822  
 Segmni D. 71733  
 Segré E. 70868  
 Segura G. 73331  
 Seifert E. 73190  
 Seiffert K. 73798, 73799  
 Seiler K. 71020  
 Seligman R. B. 72041  
 Sellars K. 71769  
 Semisch G. 72254 II



# Авторский указатель

- 729 Semschow P. M. 73278  
Senderoff S. 72761 П  
Senio P. 70938  
Senoh S. 71829  
Sen Sarma R. N. 70851  
768 Serfass E. J. 72005  
808 Seruto J. 72849 П  
Serzisko R. 72176  
Severin C. 72545 П  
Sevon J. 72252 П  
Seymour G. 73257  
Sezerat A. 72021  
Shabica A. C. 72976 П  
Shaffer F. N. 73687 П  
Shah N. M. 71736  
Shain I. 71935  
Shane N. C. 72898  
Sharma J. 71005  
Sharon N. 73573  
Sharp J. 72274  
Sharp R. A. 71377  
Shaver F. W. 72798 П  
2106 Shaw P. F. D. 70850  
Ш Sheleck E. G. 71960  
Sheline R. 71960  
Shelton J. H. 73616  
Shelton R. O. 72753 П  
Sherwood J. 70929  
Sherwood N. H. 72897  
Sherwood P. W. 72697,  
72757, 72758  
Shibayama T. 72984 П  
Shilling W. L. 71844  
Shimada A. 70971  
Shimada J. 70919  
Shimoda K. 70911, 70914  
Shiramatsu T. 73087  
73 Shirk H. G. 72299  
Ш Shirley H. T. 71924  
3 Shkapenko G. 71203  
87 Shreve O. D. 72081  
8 Shreve R. 71703  
71411 Shriner R. L. 71695  
73024, Shull H. 70892  
Shumard R. S. 73345 П  
73906 Sichert-Modrow I. 71851  
32 Siddappa G. S. 73551  
3285 Sidorowicz E. 73450  
Siebeneicher M. 73857 П  
Siebert H. 71947  
Siebring B. R. 70802  
Siegfried R. 70743  
73656 Siemons O. 73229 П  
2523 Silbereisen K. 73462  
73719 Silcock J. M. 70952  
Sillitto G. P. 72938 П  
116 Silva E. 70863  
0 Siman J. 73555  
49 Simmler W. 70973  
0 Simon A. 71393  
2 Simon E. 73149 П  
2 Simon G. 72475  
Simon J. 73521  
Simon L. 72986 П  
Simon M. 72642  
Simon Y. 71629  
3, 73709 Simons D. M. 71697  
Sinclair H. J. 73603  
72041 Singh M. M. 73251  
4 Singh M. P. 71181  
Sinha A. K. 72843  
Siniramed C. 72708  
Sirotenko A. A. 72004  
Sivaramakrishnan N. H.  
71860  
Sivertz C. 71541  
Sjoberg R. 70862  
Sjöström G. 73568  
Skinner G. B. 71106  
Skogen H. S. 72213 Д  
Skoog I. H. 71754  
Slater L. E. 73510  
Slätis H. 70861  
Slezak J. 72867  
Slichter C. P. 71031  
Slilpoevich C. M. 72681  
Slodowski P. C. 73554  
Slots W. 71084  
Smit P. 73172 П  
Smith A. R. 72902  
Smith C. E. 73419 П  
Smith C. P. 73291 П  
Smith C. W. 72780 П  
Smith J. D. 73085  
Smith J. H. F. 73929  
Smith J. R. 72629  
Smith M. L. 71080  
Smith R. W. 70997  
Smith W. D. 73517  
Smith-Johannsen R.  
73155 П  
Smolin E. M. 72809 П  
Snenn R. A. 71624 Д  
Sneezum J. S. 71544  
Snell C. T. 73331  
Snell F. D. 73331  
Snow E. A. 72573  
Snyder E. H. 73169 П  
Sobek S. 72267  
Soczyński S. 73429  
Soerjodjinto 71498  
Sollner K. 71281  
Søltøft P. 72092  
Sommer L. H. 71756—  
71758  
Sommer R. J. 72544 П  
Sorakivi P. 72194  
Sørensen J. S. 71837  
Sørensen N. A. 71837  
Sory E. 71922  
Soucek B. 72068  
Soulén J. R. 71121  
Southwick P. L. 71686  
Spano L. 72831 П  
Spanyar P. 73626 K  
Späth W. 73041  
Speed K. W. 72679  
Speire J. L. 72800 П,  
72801 П  
Spence R. D. 70918  
Sperber N. 72962 П  
Sp.ziale A. J. 72828 П  
Spietschka E. 71783  
Spinedi P. 72151  
Spitzer W. G. 70993  
Splittgerber E. 73711  
Sprague R. H. 73004 П  
Spund W. 73213  
Squier F. D. 73850 П  
Srbeik J. 72225  
Stacey M. 71776  
Stacy C. J. 71359  
Staerker A. 73739  
Stafford J. E. 71798  
Stafford W. E. 73063  
Standen C. J. S. 71669  
Staněk J. 71778  
Stange E. 72393  
Stanisavljević L. 72581  
Starkey F. 72808 П  
Starks K. J. 72288  
Staronka A. 71258  
Statner F. 73655  
Staub M. 73615  
Staudinger H. 72803 П  
Stauff J. 71367  
Stauffacher D. 71811  
Stauffer K. 73795  
Stauffer R. E. 73009 П  
Stautzenberger A. L.  
72779 П  
Stayner R. D. 72608 П  
Stecie E. W. R. 71232  
Steadly H. 71576  
Stebbleton L. F. 73235 П  
Steele B. K. 71772  
Stefănescu T. 73944 K  
Stein G. 71183  
Stein S. 73328  
Steinberg F. 73771 П  
Steinberg M. P. 73591  
Steinberger R. 71212  
Steiner H. M. 70859  
Steinhaus W. H. 73167 П  
Stejskal Z. 72948  
Stelljes H. A. J. 72323  
Stephan H. 73528  
Stephens M. J. 72374  
Sterba M. J. 72673  
Stere R. 72155  
Stern M. J. 70849  
Stern F. 73258  
Stern H. 72880  
Sternheim G. 71305  
Steucl A. 70883  
Stevens D. R. 71668  
Steward E. G. 73692 П  
Stewart D. W. 71598  
Sthapitanonda P. 71121  
Stick J. C. 71430  
Stier E. F. 73588  
Stigman S. 73331  
Stimson V. R. 71188  
Stiner W. 73102  
Stinson J. M. 72269  
Stock J. T. 71610 K  
Stöcker J. H. 71640  
Stöckli A. 73444, 73455,  
73459  
Stoekchert K. 73043  
Stoewer M. 73282 П  
Stoffel P. J. 73345 П  
Stokes S. C. 73062  
Stoll A. 71811  
Stork G. 71603  
Stork J. 72539 П  
Stothers J. B. 71768  
Stout H. P. 73258  
Straumanis M. E. 71292  
Stribel T. 70854  
Striplin M. M. 72269  
Stripling J. B. 72667  
Ströbele R. 72811 П  
Strong E. 73752  
Stuart-Webb I. A. 71804,  
71805, 71807  
Stubbings R. L. 73649  
Stumpf H. 71004  
Stüpel H. 71340, 73332  
Subba Rao N. V. 71710,  
71728  
Subrahmanyam V. 73408  
Sudhoff R. W. 73290 П  
Sudrabin L. P. 73764  
Sueltenfuss E. A. 70808  
Suematsu S. 70865  
Suen T. J. 73292 П  
Sugasawa S. 71723  
Sugita T. 71013  
Suito E. 71126  
Sule J. 73555  
Sullivan L. J. 71911  
Sulzer P. 72721  
Sund K. A. 72077  
Sundaramurthy V. 71710  
Sundaraman V. 71905  
Sunday M. B. 73535  
Sunden V. 72054  
Sunner S. 72054  
Sun Shiou-Chuan 72621  
Suquet M. 71666  
Surovy J. 73833 K  
Suter H. A. 71401  
Suter H. R. 73681 П  
Sutin N. 71090  
Sutter P. 72859 П  
Suzuki K. 70959  
Suzuki S. 72987 П  
Suzuki T. 71039  
Sverak L. 71085  
Swales D. A. 71270  
Swaminathan M. 73408  
Swann M. H. 71963  
Swärd G. 73044  
Swarup P. 70912  
Sweet S. S. 72998 П  
Swerdlow M. 72116  
Swietoslowski W. 71148  
Sydow E. 71042 Д  
Syed Mustafizur Rahim  
73662  
Sykes R. L. 73659  
Sykes S. M. 73539  
Sýkora S. 72136  
Syska Z. 72416, 72444  
Szadeczy-Kardoss E.  
71432, 71433  
Szantay C. 72943  
Szczepanik R. 71148  
Skékely G. 70836 K  
Szmant H. H. 71561  
Szolcsányi P. 72186  
Szprynger J. 72373  
Szwarc M. 71554  
T  
Tabor D. 71867  
Taft R. W. 71564  
Takagi M. 71063, 71119  
Takeshi S. 71530  
Takeshita K. 70865  
Takiyama K. 71126  
Talalay A. 73067 П  
Talalay J. A. 73067 П  
Talât-Erben M. 71556  
Talbot T. H. 72810 П  
Tamen E. E. 71577  
Tamm W. 73809  
Tamura M. 71236  
Tanabe Y. 70916  
Tanaka S. 71021  
Tanner C. A. 73225 П  
Tanner H. 73476, 73483  
Tappel A. L. 73586  
Tarbell D. S. 71699  
Tarkow H. 72182  
Tarsey A. R. 71392  
Tassel R. 70966  
Tătaru C. 73905  
Tatchell A. R. 73451  
Tatlow J. C. 71776  
Taub K. 72847 П  
Taubert R. 71227 П  
Taylor F. S. 71611 K  
Taylor H. F. W. 70962  
Taylor J. 72307 П  
72617  
Taylor M. 73116  
Taylor W. H. 70953  
Teague H. J. 73385  
Teague P. C. 71670  
Teatini A. 72699  
Temme T. 72695  
Tempest W. 71068  
Templeton D. H. 70937  
Tendeloo H. J. C. 70746  
Tennyson C. 70969  
Tepohl 72391  
Terrani S. 70855  
Teske W. 72827 П  
Teufer G. 70960  
Thiele H. 71360  
Thieme M. T. 70856  
Thinius K. 73090  
Tholstrup C. E. 72767 П  
Thomas A. 72734  
Thomas A. G. 71868  
Thomas B. 73533  
Thomas E. 72132  
Thomas F. W. 73149 П  
Thomas G. 71402  
Thomann R. 73949 П  
Thomis G. N. 71909  
Thompson J. B. 73527  
Thompson M. E. 71464  
Thompson R. B.  
72667  
Thompson S. G. 70861,  
71375  
Thomson A. G. 73499  
Thomson R. H. 71518  
Thordarson R. 72232  
Thorn R. J. 71117  
Thornton D. P. 72761  
Thouzeau G. 72936  
Thuau U. J. L. 73346  
Thurlow G. G. 72153  
Thyer E. G. S. 72453  
Tiedemann E. 72193  
Tielecke H. 72293  
Tien J. M. 71742  
Tincknell R. C. 72306 П  
Tinsley I. J. 73539  
Tirouillet J. 71570  
Tiller M. 72018, 72038  
Tischer R. P. 71269  
Tittelbach-Helmrich W.  
71197  
Tkač A. 71861  
Tódt F. 70752

# Авторский указатель

Tolentino B. 73098  
 Tollert H. 73781  
 Tolvanen V. 73746  
 Tomanek M. 73005 II  
 Tomasov N. D. 73704  
 Tomaszewska A. 73318  
 Tombs A. M. 71448  
 Tomič D. 72569  
 Tomida I. 71530  
 Tommila E. 71187  
 Toothman E. 73851 II  
 Török 72191  
 Toromanoff E. 71737  
 Torpey W. A. 72203  
 Torrisi A. F. 71295  
 Torsell K. 71752  
 Toth J. 71812  
 Totot C. 73493 II  
 Touey G. P. 72083  
 Toul F. 71425 K  
 Tourin R. H. 71209  
 Tourky A. R. 73716  
 Tourtelot H. A. 71467  
 Towle J. H. 70845  
 Townend D. T. A. 72614  
 Tracy M. J. 70808  
 Trandafiloff T. 72166  
 Trau J. 72439  
 Traustel S. 72636  
 Traynelis V. J. 71715  
 Trebe E. 73886  
 Trębski L. 73426  
 Treibs W. 71661  
 Treindl L. 71311  
 Trenner N. R. 72066  
 Treseder R. S. 73777 II  
 Treutler H. 73910  
 Trevo D. J. 72203  
 Trier W. 72387  
 Troed A. J. 72982 II  
 Trofimow A. 72262 II  
 Trojna M. 71616 K  
 Tröltzsch G. 72890  
 Trout S. A. 73534  
 Troxell H. A. 71680  
 Trpinac P. 70823 K  
 Truhaut R. 72082  
 Trussell P. C. 72289  
 Tsuda K. 71791—71793  
 Tsuchit J. 73027  
 Tucker C. 70938  
 Tucker E. B. 72028  
 Tüdös F. 71230  
 Tulagin V. 73006 II  
 Tullikainen M. 71187  
 Tuntland O. B. 71515  
 Turner A. F. 72106  
 Turno R. O. 73478  
 Tutihasi S. 71236  
 Tzitzelca S. 71585, 71586

## U

Ueda K. 73140 II  
 Uehara Y. 73688 II  
 Ugelstad J. 71603  
 Uhlig H. H. 71298, 73698  
 Ulrich J. A. 72704  
 Umstätter H. 72747  
 Upholt W. M. 73909  
 Urbain W. M. 73501  
 Urban R. S. 73147 II

## V

Valentine L. 73261  
 Vallejo-Freire A. 72298  
 Vallette P. 72927 II  
 Van Allan J. A. 71598  
 Van Artsdalen E. R. 71083  
 Vancsóné Szmercsányi I. 73097  
 Vanderberg E. J. 72815 II  
 Van der Steur J. 73642 II  
 Van de Wale L. 73299 II  
 Van Horn M. H. 72998 II  
 Van Meter R. A. 72629  
 Van Middel C. H. 72292  
 Van Rysselberge J. 71571  
 Van Straelen V. 70798  
 Van Winkle M. 71154  
 Van Winter C. B. 72941 II  
 Vasadi F. 73933  
 Vaughan F. 72398  
 Vaughan J. 71192  
 Vaughan W. R. 71546, 71547  
 Vavon G. 71540  
 Vavřin Z. 71425 K, 71426 K  
 Vavrincz G. 72003  
 Vavruchova A. 73449  
 Vendel M. 71431  
 Venkata Rao C. 71112  
 Venkateswarlu C. 71983  
 Venskicvicius J. 72043, 73435  
 Venugopalan M. 71964  
 Vercellone A. 71698  
 Verdura F. 72724  
 Vereš K. 71614 K  
 Vermilyea D. A. 71296  
 Vernon G. 73513  
 Vernon W. H. J. 73700  
 Viehle H. G. 71835  
 Vieses P. 71269  
 Vigelius W. D. 71763  
 Viltange-Jacquinet M. 71415  
 Vincent J. R. 73159 II  
 Vincze I. 71812  
 Vineyard G. H. 71051  
 Viscontini M. 72973 II  
 Vitale B. 70869  
 Vitovec J. 72136  
 Vivarelli S. 71985  
 Vivian C. H. 72233  
 Vizner 73019  
 Voet A. 73236 II  
 Vogel A. I. 71891  
 Vogel J. E. 72386  
 Voges H. 73070 II  
 Vogl O. 71555  
 Voiländer J. 70897  
 Volk H. 72165  
 Volkart K. 72459  
 Vollmann H. 72860 II  
 Vopatková-Novakova D. 73449  
 Voser W. 71797  
 Votický Z. 71822  
 Voytilla J. E. 73632 II  
 Vries A. E. 71084  
 Vries R. W. P. 72401

## W

Wachter A. 73777 II  
 Wadhvani T. K. 71351  
 Wadleigh C. H. 72576  
 Wagenknecht H. 73942  
 Wager H. G. 73537  
 Wagner G. 72080  
 Wahl H. 71730  
 Walner E. 72367 II  
 Waites R. E. 72292  
 Wajda P. 73670  
 Wakuda Y. 70865  
 Waldmann H. J. 73845 II  
 Waldo W. H. 70817  
 Waleron-Zawadowska I. 71694  
 Walker A. R. 73062  
 Walker G. W. 71439  
 Walker H. A. 71689  
 Walker J. 71553  
 Walker J. K. 72726  
 Walker P. L. 72649  
 Wallace E. G. 72773 II, 72818 II  
 Wallace W. E. 72854 II  
 Walland H. 72911 K  
 Walling C. 71641  
 Wallgren K. 73568  
 Walsh A. 70978  
 Walter L. 72908, 73831, 73866  
 Walther L. A. 73146 II  
 Wang Chi Hua 71557  
 Wang Pei 71022  
 Wang S. L. 71123  
 Wang Y. N. 71292  
 Wanzlick H. W. 71658  
 Wapstra A. H. 70849  
 Ward S. H. 71154  
 Waring R. K. 71074  
 Warner A. J. 72810 II  
 Warner C. W. 73897 II  
 Warren G. M. 71916  
 Waser J. 70942  
 Watrous R. M. 71991  
 Watson K. M. 71048  
 Watson P. R. 73415 II  
 Watts C. H. 72555 II  
 Watts D. 73447  
 Weale F. J. 72219  
 Weatherwax R. C. 71282  
 Weaver E. C. 70815  
 Webb J. A. 71950  
 Webbe G. 72286  
 Webber R. V. 71355  
 Weber N. 71356  
 Weddle M. 73707  
 Wegner H. 70776  
 Wehner E. 73932  
 Weiner E. V. 72141  
 Weiner R. 72327  
 Weiser M. 72088  
 Weiss A. 71379  
 Weiss A. 71379  
 Weiss E. 73301 II  
 Weiß G. 72476  
 Weiss H. 73274  
 Welsberg S. M. 73195  
 Weissberger A. 72765 K  
 Weissman S. I. 70920, 71543  
 Welsz H. 71880

Welch F. D. 73879  
 Welwart Z. 71603  
 Welz A. 73323  
 Wender I. 71635  
 Wenger F. 73289 II  
 Wenzel 72754 II  
 Wernick S. 73745  
 Wertheim G. K. 70857  
 Wertheimer R. 70909  
 Wesche K. 72522  
 Wescott E. N. 70815  
 West P. W. 71401  
 Wetmore F. E. W. 71301  
 Wetstein A. 72977  
 Wetstein A. 72977 II  
 Weuthen P. 73883  
 Weyde E. 71253  
 Wharton G. W. 72729  
 Whetstone J. 72245 II  
 Whistler R. L. 71779  
 Whitaker J. W. 72148  
 Whitby K. T. 73921  
 White E. H. 71648  
 White G. K. 73139 II  
 White H. 71339 II  
 White J. 73269  
 White J. 73424  
 White R. R. 72681  
 Whitehill L. N. 73219 II, 73232 II  
 Whitfield D. 73769 II  
 Whitmore F. C. 71756  
 Whitmore R. L. 71369  
 Wichterle O. 71605 K  
 Wick E. 72455  
 Widell S. 73596  
 Wiegand C. 70868  
 Wieland T. 71831  
 Wiemann J. 71593, 71603  
 Wiesenberger E. 72118  
 Wiesendanger H. U. 71213  
 Wiggins L. F. 73729  
 Wight E. M. 72746  
 Wikström K. 73256  
 Wilck K. 72447  
 Wilcox L. V. 72576  
 Wilds A. L. 70768  
 Willey A. L. 73255  
 Wiley R. W. 73936  
 Wilhelm F. 71487  
 Wilkens M. 71120  
 Wilkins R. G. 71409  
 Wilkinson J. R. 71960, 73160 II  
 Wilkinson G. 71377  
 Willemart A. 71643  
 Williams L. A. 73003 II  
 Williams T. F. 72130  
 Williams T. H. 72227  
 Willingham C. B. 71911  
 Willingham J. J. 73563  
 Willis B. T. M. 71039  
 Willis C. O. 73321  
 Wilmschurst K. J. 70906  
 Wiloth F. 71870  
 Wilson A. F. 71192  
 Wilson C. L. 71884  
 Wilson L. E. 71398  
 Wilson M. K. 70907  
 Wilson R. F. 71398  
 Wilson R. H. J. 71210

Winbush S. 71133  
 Winczakiewicz A. 73271  
 Windrath O. M. 72050  
 Winkler O. 73894  
 Winslow G. H. 71117  
 Winstein S. 71565, 71566  
 Winston H. 70887  
 Winter E. R. S. 71214  
 Wishnetsky T. 73552  
 Witfield C. E. 72084  
 Witkin L. B. 71995  
 Wittcoff H. 72778 II  
 Witten B. 72012  
 Wittwer R. 72880  
 Witzmann H. 72254 II, 73686 II  
 Włodarczyk Z. 73323  
 Wnuk J. 73590  
 Wohlfahrt J. 71801, 71802  
 Wolczek O. 71093 K  
 Wolf L. 73061  
 Wolff G. A. 70996  
 Wolff I. A. 73415 II  
 Wolff P. M. 72462  
 Wolfrum V. 71790  
 Wolski W. 71221  
 Wolz H. 73222 II  
 Wood E. H. 73160 II  
 Wood J. L. 70978  
 Woodhouse D. 73269  
 Wooding W. M. 73292 II  
 Woodruff J. A. 72894, 72895  
 Word B. H. 72861  
 Worthmann R. 71851  
 Wrangell L. J. 71987  
 Wright G. E. 71627  
 Wright G. F. 73930  
 Wright G. T. 71000  
 Wright R. A. 73063  
 Wright R. H. 73916  
 Wu Ta-You 70874  
 Wyart J. 71145  
 Wynne-Jones W. F. K. 71260

## Y

Yakimach A. 72983 II  
 Yale H. L. 72777 II  
 Yamada T. 72016  
 Yamaguchi B. 72739  
 Yamaguchi S. 71417  
 Yamaguti T. 72120  
 Yamaka E. 71013  
 Yancey J. A. 71588  
 Yao A. 73591  
 Yerger E. A. 71265, 71266  
 Yersin A. 71709  
 Yoder H. S. 71449  
 Yoshizawa S. 71287  
 Yosida K. 70925  
 Young 71277  
 Young J. R. 71315  
 Young W. G. 71574  
 Yundt A. P. 73283 II  
 Yuong H. H. 73176 II

## Z

Zagar D. 73710  
 Zagrodzki S. 73364  
 Zahlan A. B. 71237, 71319

Авторский указатель

- Zahn H. K. A. 71420  
Zahradnik R. 71163, 72068  
Zappa L. 70855  
Zawadzki Z. 73590  
Zd'arsky J. 71616  
Zealley J. 71838  
Zeidler R. 72887  
Zeigler J. L. 73672  
Zeldes H. 70921  
Zemany P. D. 71927  
Zemek O. 71968  
Zenchelsky S. T. 71893  
Zerbe R. O. 73056  
Zhavoronkov N. M. 70742  
Zick B. 72410  
Zielke G. 72399  
Zilske H. 73329, 73333  
Zimm B. H. 71849  
Zimmer N. 72080  
Zimmerman E. J. 71001  
Zimmerman W. 73193  
Zimmermann G. 72707  
Zimmermann W. 72558  
Zimmit W. S. 71634  
Zinner H. 71522  
Zirngibl H. 72263 II  
Zocher H. 70763  
Zollinger H. 71200  
Zörkendorfer R. 72928 II  
Zuchowski W. 73671  
Zumpa A. 72172  
Zurbrügg E. 72321  
Zutavern P. 72969 II  
Zweifel G. 71196  
Zweig G. 72067  
Zygadlo J. 71751

ავალიანი ა. 72350

ბურეკური ი. 72228

კაკაბაძე ვ. 72228

პეტრაშენი გ. ა. 71041 K

- 三山創 71234  
三井生喜雄 71601  
三木輝一郎 72097  
三宅泰雄 71508  
三枝宏 73120  
九子齊 73638  
久山眞平 71842  
久田末雄 71672  
久保泰五 71102  
久利威彦 71676  
九里善一郎 71231  
二木久夫 72211  
井上比呂 71869  
井上道隆 71810  
井上嘉龜 71290  
井本三郎 71871  
今井重和 71290  
仁木泉次 72198  
今泉良 71601  
今瀬一郎 73053  
仙田正三 73270  
伊予田敏雄 72490  
伊沙柯夫 II. M. 70811  
佐藤宏一 72277  
佐藤俊一 72362  
克雷契尼柯夫 H. F. 70813  
内田照 72764  
八木健三 71142  
前田敏二 72099  
加納享一 72421  
加藤方寅 71400  
加藤甲子 71462  
加藤作藏 71872  
加藤舜郎 73618  
包羅新 B. C. 70812  
七字三郎 73431  
希海葉爾 M. F. 72885  
卜部紫朗 73141  
已波母郎 73101  
原田利良 72276  
原重雄 71886, 72001  
原島鮮 71077  
友田正司 72042  
中山錦三 73442  
中内博二 71284  
中島篤之助 72187  
古川竹三郎 73633  
古川淳二 73048  
古實彌 71675  
吉川美津子 73525  
吉木文平 72423  
吉井豐藤丸 72471, 72478  
吉田龍子 72340  
吉田忠 72340  
吉田和夫 72009  
吉村甲二 72086  
吉野勇 73270  
吉森孝良 71992  
吾妻義 71189  
和田昭允 72099  
和田敏三 73551  
坂本陽 72189  
垣内弘 73094  
基太村洋子 73265  
堀井善一 71683  
増田克忠 71834  
増澤貞一 71684  
多賀淳一 71817  
外山修之 73302, 73303  
大山義年 73836  
大戸敬二郎 73836  
大竹傳雄 71202  
大杉彰 71290  
大坪義雄 70940  
大旗淳 70886  
天谷和夫 72099  
安江政一 71682  
安東忠直 73101  
安盛善一 71309  
定歩一夫 73640  
宗宮尚行 71879  
宗森信 72045  
富川一朗 72099  
宮山新一 73330  
富田眞雄 71676  
寺島典二 71842  
小川宗治 71672  
小川清 72764  
小山喜昭 71979  
小方芳郎 71587  
小田良平 71684, 72844  
小西功三 71696  
小西三 71692  
小林正光 71894  
小林英二 72799  
小林康司 71591  
小室保之 71400  
小庭野才 73100  
小森三郎 73322  
山口一郎 72099  
山口悟郎 71371  
山内俊吉 72414  
山本勇雄 71895  
山田昇 71591  
山田節三 72883  
山路功 72085, 73055  
岸谷孝一 73741  
岡村浩 73651  
岡村陸彦 71872  
峯岸安津子 71264  
嵯峨卓郎 73737  
川合眞一 71902  
川村亮 73651  
川原弘助 72883  
川崎弘司 72421  
市ノ川秀男 72764  
麻生忠二 71871  
御園光信 73431  
思田政行 71722  
成川允子 71721  
成田貴一 71274  
新井てみ子 73606  
新良宏一郎 71267  
日引重幸 73605  
昆吉郎 72218  
曾原方 71843  
曾根興三 71400  
望月平一 71979  
木村忠雄 71671  
杉戸々盛男 72836  
李增貴 73039  
村上増雄 71618  
村上謙吉 72900  
村山繁雄 73610  
村田義夫 71993  
東秀雄 73610  
松川泰三 71834  
松木博 73525  
松平昇 70989  
松本重一郎 73606  
松田和雄 73441  
松岡學 72073  
松崎清一郎 72891  
松崎盛 72900  
相良順一郎 73606  
柯希連娃 F. H. 71907  
桂重俊 71124  
柳恒郷 T. II. 70810  
柳瀬敏郎 72891  
柴田茂雄 71304  
柴野隆治 71696  
芝崎一雄 73441  
桑義彦 72330  
梶山緑郎 71979  
梶目讓治 71609  
森田桂 71810  
森野米三 72099  
橋勇 71886  
柳原清三郎 73322  
横光章 73442  
横山正實 73622  
横内成人 72063  
橋本靜信 71872  
橋本嘉幸 71782  
禮典三郎 72738  
櫻井克己 73694  
武井實 72278  
武内次夫 72063  
武田圓實 73302, 73303  
武田榮一 72413  
武者宗一郎 72045  
水野義久 71942  
水井彰一郎 72276, 72473  
池田孝人 71817  
池田長生 71488, 71489  
池田喜治代 71462  
氣賀澤和雄 71819  
津久井陸郎 71869  
酒井立夫 71683  
浜口博 71446, 71902  
梅澤純夫 71609  
清水亘 73605  
浅川末三 73611  
浅原照三 71671  
渡原義之 71608  
滑石直幸 72442  
濱田喜樹 71679  
片岡英世 71819  
牛來正夫 71446  
相川誠 72033  
田上嘉秋 72446  
田中誠之 72086  
田部井菊子 73610  
田鹿義雄 72033  
田邊辰三郎 73694  
田邊寬逸 73122  
石川光二 71267  
石川鉄一 73634  
石田清春 71159  
石野俊夫 71202  
石衛門佐重雄 71098  
石館守三 71732  
祖父江寛 72900  
神谷功 71245  
新森康 72473  
緒居武 71683  
秋吉三郎 71871, 71872  
秋谷七郎 71777  
程錦時 71854  
稻垣勳 71672  
立本光信 71902  
章幸 71843  
竹田愛郎 71096, 71097  
竹本常松 72046  
笠岡成光 71993  
簡井清二 71282, 71283  
鎌正男 71979  
築瀬正明 73610  
素木洋一 72417  
索市科 M. II. 72020  
服部三郎 72799  
能登武治 72073  
若江匡夫 71692  
荒川久一 72086  
津木凌 72076  
荒井九一郎 71267  
荒井公平 73636  
荒井佳則 71684  
菅原忠 72159  
黃元鴻 72008  
黃鳴龍 71516  
萩平曉美 73525  
萩原善一 71810  
萬木正 73286  
蒲田益 71202  
藤井弘 71682  
藤田博 71262  
藤田眞夫 73605  
藤村敏一 73263  
初田勇一 71842  
西川正元 71810  
西能史郎 71256  
角健藏 72445  
谷山雅一 71873  
谷岡良雄 73060  
費多色耶夫 II. H. 72020  
賀智端 71854  
赤松秀雄 71012  
赤堀四郎 71827  
辻二郎 72189  
辻富三郎 71202  
近藤平三郎 71817, 71819, 71820  
近藤民雄 73265  
醍醐昭二 72046  
里見政吉 71820  
重野隼太 71284  
野村男次 73546  
野呂征男 71672  
金子力 71820  
金子曾政 71256  
金原三郎 71766  
鈴木巳代三 72419  
鈴木茂生 71777  
鈴木莊一郎 73635  
鈴木實 72277, 72278  
錢人元 71854  
長谷川昭平 72900  
長津寛 73117  
長倉三郎 71264  
關田吉泰 72421  
關根節郎 71462  
關皓之 72411  
隅川吉章 73270  
難波進 72189  
雷白基瑪 J. A. 72885  
須賀吉吉 72442  
須藤俊男 71507  
飯田弘忠 71696



飯田隆 71721  
飯沼弘司 71992  
馬尼洛夫斯基 B. C. 70810  
馮新德 71513  
高山雄二 72063, 72064,  
72076

高井忠男 72046  
高田利宏 71873  
高見和秀 71872  
高爾捷柯夫 II. B. 72885  
高橋西藏 71679

魯勃列娃 M. A. 70814  
鶴岡貞二 71766  
鶴田四郎 71869, 73100  
藤生清 73441, 73442  
黒川眞武 72611

黒田六郎 71446  
黒田長治 73059  
黒柳惣十 71721  
謙藤齋 71988  
龜谷博 71189

リンドグレン, ハンス,  
オロフ 73645  
최윤식 71514  
최삼열 71458  
김내수 71458  
리만서 71458

# УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Abbott Lab. 72975  
Aero Service Corp. 73146  
Akt. Ges. für Unternehmungen  
der Eisen- und Stahlindust-  
rie 73696  
Aktiebolaget Pharmacia 72982  
Aktiebolaget Separator 73339,  
73645  
Aktiebolaget Strateg 73843  
Alimentation Equilibree 73856  
American Cyanamid Co. 72809,  
72849, 72852, 72853, 72971,  
72972, 72974, 73225, 73292,  
73948  
American Electro Metal Corp.  
73772  
American Enka Corp. 73296  
American Home Products  
Corp. 73421  
Amsterdamsche Maatschappij  
Tot Exploitatie Van Octro-  
olen 72916  
Andrews H. P. Paper Co. 73015  
Ansul Chemical Co. 72253  
A. P. V. Co., Ltd 73036, 73769,  
73855  
Arobiga Akt. Ges. 73775  
Arturo Morandi, Riserie  
Riunite, S. P. A. 73494  
Aseptafabriek N. V. 72230  
Badish Anilin und Soda-Fab-  
rik Akt. Ges. 72262, 72754,  
72769, 72794, 72833, 72835,  
73175, 73238, 73289, 73414,  
73845, 73863  
Boehringer C. H. Sohn 72812  
Böhme Fettchemie G. m. b. H.  
73017, 73152  
Bolidens Gruvaktiebolag  
73280  
Brigos Manufacturing Co.  
73074  
British Celanese, Ltd 73148  
British Oxygen Co., Ltd  
72557  
British Resin Products, Ltd  
73215  
California Research Corp.  
72608, 72819  
California Spray-Chemical  
Corp. 72310  
Camp Manufakturung Co., Inc.  
73283  
Canadian General Electric Co.  
72553  
Canadian Kodak Co., Ltd  
72792, 73004, 73010  
Capuana per la Industria  
della Lignocellulosa 73284

Cassella Farbwerke Mainkur  
Akt. Ges. 72848  
Celanese Corp. of America  
72855, 73142  
Centre National de la Recher-  
che Scientifique 72548  
Chemieprodukte G. m. b. H.  
73774  
Chemische Fabrik Grünau  
72357  
Chemische Fabrik Pforsee G.  
m. b. H. 72928  
Chemische Werke Hüls Akt.  
Ges. 72247, 72172, 72811  
Chemstrand Corp. 73290  
Chloberag Chlor Betriebe Rhein-  
felden Akt. Ges. 73849  
Ciba Akt. Ges. 72822, 72838,  
72859, 72920, 72933, 72976,  
73166, 73299  
Cie Française des Matières  
Colorantes 72927  
Cie Gle d'Electroceramique  
72554  
Clermont-Bonté et Fils 72918  
Colgate-Palmolive-Peet-Co.  
72915, 73348  
Compra Plastics Ltd 73216  
Consolidated Mining and Smel-  
ting Co. of Canada, Ltd  
72793  
Continental Filling Corp. 73233  
Cotonificio di Lombardia  
(Soc. An.) Industriale 73297  
Courtaulds Ltd 73141  
Daito Co. 72984  
De Directie van de Staatsmij-  
nen in Limburg 73173  
Dehy dag Deutsche Hydrier-  
werke G. m. b. H. 72825,  
73158  
Deutsche Edelstahlwerke  
Akt. Ges. 73771  
Deutsche Gold- und Silver-  
Scheideanstalt vormals  
Roessler 72781, 72914  
Deutsche Shell Akt. Ges.  
73071  
Diamond Alkali Co. 72260  
Dominion Rubber Co., Ltd  
72806  
Dorr Co. 72606, 73840  
Dow Chemical Co. 72354,  
73291  
Dow Corning Corp. 72800,  
72801, 73235  
Dreyfus C. 72779  
Dunlop Rubber Co., Ltd 73170  
Du Pont de Nemours E. I. and

Co. 72255, 72256, 72654,  
72789, 72941, 73143, 73159,  
73224, 73229, 73632  
Eastman Kodak Co. 72767,  
72785, 72998, 73000, 73009,  
73013, 73138  
Edward A. Danforth 73851  
Emery Industries Inc. 72788  
Esso Research and Engine-  
ering Co. 72774, 72775,  
73865  
Ets Helena Rubinstein 73037  
Ets Meiller et Fils et Soc. 73300  
Ets Revelon Hubert 73300  
Farbenfabriken Bayer Akt.  
Ges. 72308, 72356, 72605,  
72847, 72851, 72858, 72860,  
72970, 72985, 73069, 73174,  
73222, 73294, 73858  
Farbwerke Hoechst Akt. Ges.  
vormals Meister Lucius &  
Brüning 72827, 72839, 72921,  
72924  
Farmaceutici Italia Soc.  
Anon. 72959  
Filmfabrik Agfa Wolfen 73153  
Firma Hans Schwarzkopf  
73035  
Fördertechnik G. m. b. H.  
73167  
French Oil Mill Machinery  
Co. 72756  
Geigy J. R. Soc. Anon. 72305,  
72857, 72961  
General Aniline & Film Corp.  
72824, 72830, 72854, 72856,  
73006  
General Electric Co. 72215,  
72544, 72545, 72802, 73155,  
73692  
General Foods Corp. 73420  
General Mills, Inc. 72778,  
73417  
Gewerkschaft Victor 72250  
G. & J. Weir Ltd 73852  
Godfrey L. Cabot, Inc. 72546  
Goldschmidt Akt. Ges. 73168  
Goodrich B. F. Co. 72798  
Grasser & Co. Akt. Ges. 73239  
Hairlok Co., Ltd Tespoam Ltd  
73068  
Hamburg und Metallgesell-  
schaft Akt. Ges. 73071  
Hanson-Van Winkle-Manning  
Co. 73151  
Harshaw Chemical Co. 72360  
Heberlein & Cie Akt. Ges. 73301  
Henkel & Cie G. m. b. H. 72251,  
72829, 73341

Herbert v. Bado 73001  
Hercules Powder Co. 72787,  
72813-72816, 73144, 73145  
Hoffmann la Roche & Co. Akt.  
Ges. 72782, 72832, 72960,  
72973  
Holeproof Ltd 72926  
Horizons Titanium Corp. 72367  
Houdry Process Corp. 72751  
Huber J. M. Corp. 73236  
I. G. Farbenindustrie Akt.  
Ges. 72919  
Imhausen & Co. G. m. b. H. 72821  
Imperial Chemical Industries  
Ltd 72245, 72307, 72766,  
72808, 72840, 72922, 72925,  
72938, 72999, 73136, 73221,  
73295, 73491, 73645  
Industrial & Financial Associa-  
tion Inc. 73862  
Institut Français du Pétrole,  
des Carburants et Lubrifi-  
cants 72786  
International Minerals & Chemi-  
cal Corp. 72283  
International Standard Ele-  
ctric Corp. 72810  
Joh. A. Benckiser G. m. b. H.  
Chemische Fabrik 73641  
Johannes Herzog & Co. 73016  
Kabushiki Kaisha Hitachi  
Seisakusho 73694  
Kabushiki Kaisha Kagaku  
kenkyusho 72362  
Kali-Chemie Akt. Ges. 72282  
Kalle & Co. Akt. Ges. 73005  
Kanagabuchi Textiles Co.  
73140  
Kellogg M. W. Cny 73137  
Knoll Akt. Ges. Chemische  
Fabriken 72969  
Kodak-Pathé 73002, 73003,  
73008, 73012  
Kombinat «Otto Grotewohl»  
73899  
Koninklijke Industriele Ma-  
atschappij Voorheen Noury &  
Van der Lande N. V. 73157  
Lakeside Lab., Inc. 72958  
L. E. G. H. Fromont 73347  
Lever Brothers Unilever N. V.  
73642  
Lewis Berger & Sons Ltd  
73220  
«Licentia» Talamanyckat  
Ertekesito Vallalat 73340  
Lockheed Aircraft Corp. 73149,  
73169

又,

37.  
45  
kt.  
30.

67  
51

kt.

21  
ies  
66,  
25,  
21.

cla-

ole,  
ifi-

mi-

Ele-

H.

016  
il

282  
05

sche

03,

ohl»

Ma-  
ry &  
3157  
2958  
3347  
i. V.

Ltd

ckat  
3340  
3149.

L

K

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M

M



# Указатель держателей патентов

- Lurgi Ges. für Wärmetechnik m. b. H. 72768  
Mallory Metallurgical Products, Ltd 72552  
Mallory P. R. & Co., Inc. 72550  
Märkische Kabelwerke Akt. Ges. 73070  
Marquise S. a. r. l. 73231  
Merck E. 72967, 72988  
Metal Gas Co., Ltd 73770  
Metall. Ges. Akt. Ges. 72229, 72607, 72768, 72804, 73034  
Metals Disintegrating Co., Inc. 73226, 73227  
Mineral Pigments Corp. 72259  
Minnesota Mining & Manufacturing Co. 73014  
Mitsubishi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha 72799  
Mitsui Mining Co. 73946  
Monsanto Chemical Co. 72306, 72828, 72934, 73030, 73154, 73161, 73228, 73234, 73306, 73345, 73351, 73947  
Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica 72281  
Morinaga Nyugyo Kabushiki Kaisha 73640  
National Cash Register Co. 72365  
National Smelting Co. Ltd 72771  
Newport Industries, Inc. 72280  
New Wrinkle, Inc. 73776  
Nissel Tomomatsu Kabushiki Kaisha 73635  
Norton Co. 72366  
N. V. Amsterdamsche Maatschappij Tot Exploitatie Van Octroolen 72917  
N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij 72309, 73683  
N. V. Onderzoekingsinstituut Research 72923  
N. V. Organon 72992, 72979  
N. V. Philips & Gloeilampenfabrieken 73691  
N. V. Stamicarbon 73416  
Oxalid Co. Ltd 73011  
Ozark-Mahoning Co. 72805  
Perfogit S. p. A. 72791, 72831  
Petrolite Corp., Ltd 73841  
Phillips Petroleum Co. 72750, 72753, 73072  
Physiological Chemicals Co. 72986  
Pierce J. B. Foundation 73846, 73847  
Pirelli S. p. A. 73177  
Pittsburgh Consolidation Coal Co. 73279  
Poor and Co. 72363, 72364  
Pre-Vest, Inc. 72555  
Promosa Kom.-Ges. Raiz & Co. 73644  
Pulp and Paper Research Institute of Canada 73281  
Pure Oil Co. 73778  
Quebec Metallurgical Industries Ltd 72258  
Republic Steel Corp. 72264  
Rexolit Holzstoffplatten G. m. b. H. 73163  
Rheinpreussen Akt. Ges. 72826  
Richard Hudnut 73032  
Riker Labs Inc. 72968  
Robertshaw-Fulton Controls Co. 73898  
Roche Product Ltd 72837  
Röhm. & Haas G. m. b. H. 72795, 73147, 73338  
Roskilde Medical Co. Ltd 72981  
Ruhrchemie Akt. Ges. 72279, 72353, 72768, 72784  
Runar Mauritz Oernhjelm 72252  
Sandoz Soc. Anon. 72846, 72850, 72932, 73353  
Sanwa Junyaku kabushiki kaisha 72836  
Schaeffer F. & M. Brewing Co. 73488  
Schering Adlershof 72796  
Schering Corp. 72962, 72963, 72980  
Searle M. A. 72980  
Shell Development Co. 72773, 72777, 72780, 72783, 72818  
Sherwin-Williams Co. 73219, 73232  
Showa Pharmaceutical Industries Co. 72987  
Sichel-Werke Akt. Ges. 73418  
Siemens-Schuckert-Werke Akt. Ges. 73218  
Smidth & Co. Aktieselskab, F. L. 73848  
Soc. Anon. Farmaceutici Italiana 72989  
Soc. Centrale de Recherches et d'Applications Techniques 72776  
Soc. Monâavon-l'Oréal 73031  
Soc. N. V. Centrale Sulker Maatschappij et Kanteeben (L. J.) 73171  
Socony Mobil Oil Co., Inc. 72246, 73682  
Soc. de Parements pour Tissages 73298  
Soc. Rhodiaceta 73293  
Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc 72965, 72966  
Solvay & Cie 72304, 72355  
Specialties Development Corp. 73949  
Standard Oil Co. 73135, 73850  
Standard Oil Development Co. 73838, 73864  
Standard Telephones and Cables Pty. Ltd 72549  
Stanley A. E. Manufacturing Co. 78419  
Steatit-Magnesia Akt. Ges. 72547  
Steatite Research Corp. 72551  
Steinkohlen-Elektrizitäts Akt. Ges. 72353  
Swift & Co. 73176  
Sylvania Electric Products Inc. 72214, 73687, 73689  
Sylvester Processes Inc. 72249  
Texaco Development Corp. 72834  
Timber Engineering Co. 73150  
Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd 73688  
Transparent Package Co. 73646  
Tréfileries et Laminiers du Havre et Soc. Anon. pour la Protection et la Coloration des Métaux 72358  
Unilever Ltd 73344, 73350, 73352  
Union Carbide and Carbon Corp. 72820, 73160  
Union Starch and Refining Co. 73413  
Universal Oil Products Co. 73342  
Upjohn Co. 72978  
USA Energy Commission 72770  
USA Secretary of Agriculture 73415, 73422  
USA Secretary of Commerce 72261, 72755  
Usines de Melle (Société Anonyme) 72790  
US Rubber Co. 73073  
Vereinigte Wachswarenfabriken Hornung Dr Fischer Kom. Ges. 73343  
Wacker-Chemie G. m. b. H. 72929  
Wander A. Soc. Anon. 72957  
Wellcome Foundation Ltd 72964  
Weston Electric Instrument Corp. 73896  
Wingfoot Corp 72823  
Wire Coating and Mfg Co. 72359  
Witco Chemical Co. 72807  
Wright Stephenson & Co., Ltd 73217  
Zirconium Corp. of America 72257

Технический редактор А. И. Рунова

Подписано к печати 5/II 1967 г. Тираж 4875 Формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub> Зав. 1008  
Печ. л. 48,38 Бум. л. 44 <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Уч.-изд. 80,5

2-я тип. Издательства АН СССР, Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 22 р. 50 к.

Printed in the USSR

